



Disertasi - TK 093301

Rekayasa Katalis Double Promotor Berbasis *Hierarchical H-ZSM-5* untuk Memproduksi Biofuel dari Minyak Nabati

LENNY MARLINDA
NRP.2313301002

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

PROGRAM DOKTOR
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES
JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2017

LEMBAR PERSETUJUAN

Disertasi disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Doktor Teknik Kimia

di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

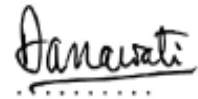
Lenny Marlinda
NRP. 2313301002

Tanggal Ujian : 13 Juli 2017
Periode Wisuda : September 2017

Disetujui oleh :

1. Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd
NIP 195107291986032001

(Pembimbing I)



2. Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA
NIP 195004281979031002

(Pembimbing II)



3. Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.S
NIP 195108041974121001

(Penguji)



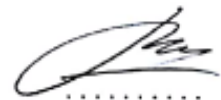
4. Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl., EST
NIP 194911171976121001

(Penguji)




5. Prof. Dr. Silvester Tursiloadi, M.Eng
NIP 196006211987031004

(Penguji)





Dekan Fakultas Teknologi Industri


Dr. Bambang L. Widjiantoro, S.T, M.T
NIP 196905071995121001

**REKAYASA KATALIS DOUBLE PROMOTOR BERBASIS
HIERARCHICAL H-ZSM-5 UNTUK MEMPRODUKSI
BIOFUEL DARI MINYAK NABATI**

Nama Mahasiswa : Lenny Marlinda
NRP : 2313301002
Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

ABSTRAK

Studi tentang pengaruh temperatur reaksi terhadap hidrocracking minyak bintaro, minyak kemiri sunan dan minyak biji karet dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 menjadi biofuel telah dipelajari. Katalis hierarchical Co-Ni/HZSM-5 (Co-Ni/HZSM-5meso) juga telah dipersiapkan dan digunakan pada hidrocracking minyak kemiri sunan menjadi biofuel dengan kandungan senyawa paraffin yang meningkat dibandingkan dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5. Reaksi hidrocracking diselenggarakan di dalam reaktor batch bertekanan yang dilengkapi pengaduk dengan menggunakan variasi temperatur dari 300 – 400 °C, tekanan reaktor 20±5 bar (setelah dialiri hidrogen) dan waktu reaksi 2 jam. Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi senyawa hidrokarbon dalam produk cair, komposisi n-paraffin dalam produk cair, dan yield gasolin/kerosen/gas oil telah dipelajari untuk memperoleh kondisi proses terbaik dengan menggunakan katalis yang berbeda komposisi logam kobal dan nikel dalam katalis total.

Biofuel minyak bintaro terbukti mengandung senyawa n-parafin yang berlimpah dibandingkan minyak kemiri sunan dan minyak biji karet dengan konversi mencapai hampir 100% dengan katalis Co-Ni/HZSM-5. Selektivitas parafin yang diperoleh adalah sekitar 60-90% pada range temperatur 350-375 °C. Senyawa aromatik tidak ditemukan pada produk cair ini. Pada kondisi 375 °C, selektivitas ke arah reaksi dekarboksilasi tercapai dengan rasio produk C₁₇/C₁₈ sebesar 6,42 – 9,05. Hal berbeda diperoleh dari hasil analisa biofuel minyak kemiri sunan dan minyak biji karet. Biofuel minyak kemiri sunan ternyata mengandung senyawa aromatik dengan selektivitas sekitar 11% dan selektivitas parafin 72% pada temperatur 375 °C dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2 yang mempunyai struktur pori hirarki. Konversi yang dicapai dengan katalis ini sekitar 97%. Sedangkan biofuel minyak biji karet mengandung cukup tinggi parafin dengan selektivitas 83,7% pada 400 °C dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2. Sejumlah besar aromatik juga ditemukan dalam biofuel minyak biji karet sekitar 20%. Konversi yang dicapai dengan katalis ini sekitar 77,6%.

Perbedaan ini diakibatkan karena minyak bintaro memiliki kandungan senyawa *mono-unsaturated fatty acids* (asam oleat) yang lebih tinggi dibandingkan dua minyak lainnya. Adapun minyak kemiri sunan dan minyak biji karet mengandung banyak senyawa *poly-unsaturated fatty acids*. Selain jenis minyak, distribusi senyawa hidrokarbon yang dihasilkan dalam biofuel juga dipengaruhi oleh tipe katalis, yaitu katalis dengan struktur mikropori (HZSM-5) dengan katalis dengan struktur mikropori-mesopori (*hierarchical mesoporous*).

Katalis dengan struktur mikropori-mesopori (*hierarchical mesoporous*) mampu meningkatkan senyawa n-paraffin dalam biofuel yang dihasilkan dari hydrocracking minyak kemiri sunan dan minyak biji karet.

Kata Kunci : hydrocracking, minyak bintaro, minyak kemiri sunan, minyak biji karet, Co-Ni/ HZSM-5, Co-Ni/HZSM-5meso, biofuel

MODIFICATION OF THE HIERARCHICAL HZSM-5 BASED DOUBLE PROMOTED CATALYST TO PRODUCE BIOFUEL FROM NON-EDIBLE VEGETABLE OILS

Name : Lenny Marlinda
Student ID : 2313301002
Supervisor : Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

ABSTRACT

The study of the effect of reaction temperature on hydrocracking of cerbera manghas oil, sunan candlenut oil and rubber seed oil using the Co-Ni/ HZSM-5 catalyst into biofuel has been successfully studied. The hierarchical Co-Ni/HZSM-5 catalyst has also succeeded in hydrocracking of sunan candlenut oil into biofuel with an enhanced paraffin compound content compared to using a Co-Ni/HZSM-5 catalyst. The hydrocracking reaction was carried out in a pressurized batch reactor equipped with a stirrer using a temperature range from 300 - 400 °C, a reactor pressure of 20±5 bar (after flowing hydrogen) for 2 h of reaction time. The effect of reaction temperature on the composition of the hydrocarbon compounds in the liquid product, the n-paraffin composition in the liquid product, and the yield of gasoline/kerosene/gas oil have been studied to obtain the best process conditions by using different catalysts of cobalt and nickel metal composition in total catalyst.

Cerbera manghas oil biofuel contained an abundant n-paraffin compounds compared to sunan candlenut oil and rubber seed oil with conversion almost 100% with Co-Ni/HZSM-5 catalyst. The obtained paraffin selectivity is about 60-90% in the range temperature of 350-375 °C. Aromatic compounds were not found in liquid product. Under conditions 375 °C, the selectivity toward the decarboxylation reaction was achieved with a C17/C18 product ratio of 6.42 to 9.05. A different results were obtained from the analysis of biofuel of sunan candlenut oil and rubber seed oil. The biofuel of sunan candlenut oil contained quite a lot of aromatic compounds with selectivity of about 11% and paraffin selectivity of 72% at 375 °C, using Co-Ni/HZSM-5meso_2 catalyst which have hierarchical pore structure. The conversion achieved with this catalyst was about 97%. While the biofuel of rubber seed oil contained high enough paraffin with selectivity of 83,7% at 400 °C using Co-Ni/HZSM-5meso_2 catalyst. A large amount of aromatics were also found in biofuel of rubber seed oil about 20%. The conversion achieved with this catalyst is about 77.6%.

However, biofuels of sunan candlenut oil and rubber seed oil contained many aromatic compounds. This difference was due to cerbera manghas oil has a higher content of monounsaturated fatty acids compounds than the other two oils. The sunan candlenut oil and rubber seed oil contains many polyunsaturated fatty acids compounds. In addition to the type of oil, the distribution of hydrocarbon compounds produced in biofuel was also influenced by a type of catalyst, i.e. catalyst having micropore structure (HZSM-5) and having hierarchical mesoporous structure. It was proved that the catalyst having hierarchical mesoporous structure is capable to increase a content of n-paraffin compounds in

biofuels produced through the hydrocracking of sunan candlenut oil and rubber seed oil.

Keywords: hydrocracking, cerbera manghas oil, sunan candlenut oil, rubber seed oil, Co-Ni/ HZSM-5, Co-Ni/ HZSM-5meso, biofuel

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirabbil'alamiin,

Buku disertasi yang berjudul **Rekayasa Katalis Double Promotor Berbasis Hierarchical H-ZSM-5 untuk Memproduksi Biofuel dari Minyak Nabati** telah selesai disusun. Adapun buku disertasi ini merupakan salah satu syarat dalam rangka menyelesaikan pendidikan S3 di Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS. Berdasarkan hasil diskusi dan saran-saran dari tim penguji dan dosen pembimbing selama mengikuti sidang ujian proposal dan kualifikasi, ujian progress dan sidang akhir, penulis akhirnya dapat menyelesaikan buku disertasi ini. Beberapa tema dalam disertasi ini telah dipresentasikan di seminar internasional dalam dan luar negeri serta telah dipublikasikan di *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* (2017), *J. Pure App. Chem. Res* (2016) serta di *Journal of Engineering Science and Technology* yang masih dalam status *under review*.

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada :

1. Ibu Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno dan Bapak Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA selaku dosen pembimbing yang selalu sabar, penuh pengertian dan memberikan kepercayaan sepenuhnya kepada penulis selama proses studi, penelitian hingga tahap penulisan jurnal, mengikuti seminar internasional serta proses penyusunan buku disertasi ini.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. H.M. Rachimoellah, Dipl. EST, Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M.Sc dan Prof. Dr. Silvester Tursiloadi, M.Eng selaku tim dosen penguji yang telah memberikan saran selama proses ujian hasil sehingga penulis dapat menyusun buku disertasi ini.
3. Bapak Juwari, S.T, M.Eng. PhD selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS dan Bapak Dr. Tantular Nurtono, S.T, M.Eng
4. Kemenristekdikti melalui Direktorat Jenderal Sumber Daya Iptek dan Dikti yang telah menyediakan fasilitas bantuan Beasiswa Pendidikan Pascasarjana Dalam Negeri (BPPDN) program Doktor (S3) bagi penulis.

5. Laboratorium Energi, laboratorium Elektrokimia dan laboratorium Material ITS yang telah membantu proses analisa sampel katalis serta laboratoium Gelora Djaja yang telah membantu analisa GC-MS terhadap sampel produk cair hasil penelitian. Balittas Malang juga yang telah membantu proses ekstraksi biji minyak dengan menggunakan alat screw press.
6. Bapak dan Ibu dosen serta teman teman sejawat di Kampus Universitas Jambi, khususnya di Fakultas Sains dan Teknologi (FST) yang telah memberi dorongan semangat dalam proses studi dan penyelesaian buku disertasi ini.
7. Ayahanda, Ibunda dan adik-adikku tercinta yang selalu menyisipkan doa dalam ibadah sholat mereka untuk penulis sehingga Allah Subhanahu Wa Ta'ala selalu memberikan kemudahan dalam menyelesaikan studi dan menyusun disertasi ini;
8. Rekan-rekan anggota grup riset laboratorium (yaitu : Muhammad Rizki Indra Saputra, Akhmad Ridho, Nunki Fathurrozi, Noveriyanto Dwi Singgih, Muhammad Al-Muttaqii) yang telah banyak membantu dan mendukung penulis, serta teman-teman seperjuangan yaitu Ibu Rismawati Rasyid, Yustia Wulandari Mirzayanti, Hafshah, Vebria Ardina, Pak Agus Mirwan, Pak Zulnazri, Pak Bambang, Pak Jimmi, Pak Fajar, dan semua teman di laboratorium Teknik Reaksi Kimia serta Pak Tomo dan bapak/ibu staf sekretariat Prodi Teknik Kimia ITS yang telah memberi bantuan dan kerjasamanya.
9. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu demi terselesainya penelitian dan buku disertasi ini.

Kami menyadari teknik menyusun dan materi yang kami sajikan ini masih terdapat kekurangan dan perlu perbaikan. Penulis sangat mengharapkan saran yang membangun untuk penyempurnaan penelitian ini selanjutnya. Besar harapan kami semoga buku disertasi ini dapat memberikan kontribusi bagi ilmu pengetahuan.

Surabaya, Juli 2017
Penyusun

DAFTAR ISI

	Halaman
Halaman Judul	
Lembar Pengesahan	i
Abstrak	ii
Kata Pengantar	iv
Daftar Isi	viii
Daftar Gambar	ix
Daftar Tabel	xii
Daftar Notasi dan Singkatan	xiii
 BAB 1 Pendahuluan	
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah	5
1.3. Tujuan Penelitian dan Manfaat Penelitian	6
1.4. Kontribusi dan Orisinalitas Penelitian	7
BAB 2 Kajian Pustaka dan Dasar Teori	
2.1. Minyak Nabati Bukan Pangan (<i>Non-edible Vegetable Oil</i>)	9
2.1.1 Minyak bintaro	9
2.1.2 Minyak kemiri sunan	11
2.1.3 Minyak karet	13
2.2. Kajian Kimia Reaksi Hydrocracking Minyak Nabati	15
2.3. Katalis Hydrocracking Minyak Nabati	18
2.4. Zeolit ZSM-5	20
2.5. Kajian Mekanisme Desilikasi	21
2.6. Preparasi Sistem Katalis Co-Ni/HZSM-5	23
2.7. Studi Penelitian Sebelumnya	24
2.8. Studi Kinetika Hydrocracking Minyak Nabati	31
BAB 3 Metode Penelitian	
3.1. Bahan dan Peralatan Penelitian	35
3.2. Prosedur Penelitian	36
3.3. Perhitungan Distribusi Senyawa Hidrokarbon, Konversi, Selektivitas dan Yield dari Produk Biofuel	42
3.4. Peta Jalan Penelitian	43
BAB 4 Hasil Penelitian dan Pembahasan	
4.1. Karakterisasi Minyak Nabati (<i>Non-edible Vegetable Oil</i>)	48
4.2. Karakterisasi Katalis berbasis hierarchical HZSM-5	54
4.3. Hydrocracking Minyak Bintaro	60
4.4. Hydrocracking Minyak Kemiri Sunan	87
4.5. Hydrocracking Minyak Biji Karet	103
4.6. Karakterisasi Produk Cair (Crude Biofuel) dengan TGA	107
BAB 5 Kesimpulan dan Saran	111
Daftar Pustaka	
Lampiran	
Biografi Penulis	

DAFTAR GAMBAR

Gambar		Hal.
Gambar 2.1	(a) Pohon Bintaro; (b,c) Buah Bintaro; (d) Minyak Bintaro	10
Gambar 2.2	Variasi jumlah biji per buah kemiri sunan (Karmawati, 2014)	12
Gambar 2.3	Bagian-bagian buah kemiri sunan. buah (a), biji yang masih melekat pada aksis pusat (b), kernel (c), biji (d), endosperma (e), dan kotiledon (f)	12
Gambar 2.4	Variasi buah dan biji kemiri sunan hasil eksplorasi di Kabupaten Majalengka dan Garut, Kemiri Sunan (<i>Reutealis/Aleurites trisperma</i>)	13
Gambar 2.4.1	Struktur dasar dari trigliserida dan asam lemak yang biasa ada dalam lemak dan minyak nabati	14
Gambar 2.5	Skema reaksi untuk konversi tigliserida menjadi hidrokarbon	16
Gambar 2.6	Rute pembentukan aromatik	18
Gambar 2.7	Struktur saluran dalam ZSM-5	21
Gambar 2.8	Skematik yang menunjukkan preparasi material meso-zeolit dengan desilikasi (atas kanan) dan desilikasi/re-assembly processes (bawah kanan)	22
Gambar 2.9	Ilustrasi rasio Si/Al terhadap desilikasi MFI zeolite dengan treatment NaOH dan mekanisme pembentukan pori	22
Gambar 2.10	Ilustrasi skematik dari pembentukan trimodal pore catalyst support (TPCS) dengan hierarchical pore structure yang terdiri dari mikropori intrinsik titanium silikat-1, mesopori interkristalin dan makropori residual matrik silika	26
Gambar 2.11	Katalis hibrid tiga komponen [Metal/(γ -Al ₂ O ₃)]- <i>ns</i> Al ₂ O ₃ -H-BEA zeolite untuk hydrocracking dengan menggunakan Electron Probe Micro Analyzer (EPMA), a. komponen dalam katalis, b model katalis sederhana	27
Gambar 2.12	Pengaruh kandungan ns Al ₂ O ₃ dalam katalis terhadap yield produk dan model sistem katalis yang dioptimas	27
Gambar 2.13	Gambar SEM dari ZSM-5 yang ditreatment dengan NaOH. Treatment diselenggrakan dalam 0.1 M larutan NaOH pada 338 K selama 120 min (a), 300 min (b), dan dalam 0.2 M pada 353 K selama 300 min (c)	29
Gambar 2.14	a. morfologi HZSM-5 sebelum ditreatmen dengan NaOH, b. morfologi mesoHZSM-5 dengan NaOH	30
Gambar 2.15	Tahap reaksi katalitik	31
Gambar 2.16	Jalur reaksi selama hidroproses trigliserida, (1) pembentukan asam lemak, (2) hidrogenasi, (3) dekarboksilasi, (4) hidrideoksigenasi	32
Gambar 2.17	Skema kinetika untuk (a) model 3 lump, (b) model 4 lump,dan (c) model 6 lump, dalam fraksi berat	34

Gambar 3.1	Rangkaian Peralatan Proses Hydrocracking, terdiri dari : 1) Tabung gas N ₂ , 2) Tabung gas H ₂ , 3) <i>Valve tube</i> gas N ₂ , 4) <i>Valve tube</i> gas H ₂ , 5) <i>Heater</i> , 6) <i>Tube</i> reaktor gas N ₂ /H ₂ , 7) Minyak nabati, 8) Pengaduk, 9) Reaktor, 10) <i>Thermocouple</i> , 11) Katalis, 12) Indikator tekanan reaktor, 13) <i>Gas outlet valve</i> , 14) Panel kontrol <i>heater</i> -reaktor	35
Gambar 3.2	Kromatogram GC-MS petroleum diesel	43
Gambar 3.3	Peta jalan (<i>roadmap</i>) penelitian produksi biofuel dengan <i>hydrocracking</i> terhadap minyak nabati non pangan dengan katalis Co-Ni berbasis HZSM-5 dan hierarchical HZSM-5	44
Gambar 4.1	Buah dan Biji Bintaro	49
Gambar 4.2	Tahapan proses ekstraksi minyak bintaro	49
Gambar 4.3	Minyak bintaro hasil ekstraksi	50
Gambar 4.4	Buah Kemiri Sunan (a), biji kemiri sunan sebelum dibuang kulit (b), biji kemiri sunan setelah dibuang kulitnya (c).	51
Gambar 4.5	Proses ekstraksi minyak kemiri sunan di BALITTAS Malang	51
Gambar 4.6	Minyak kemiri sunan hasil ekstraksi dengan alat screw press	52
Gambar 4.7	Minyak biji karet hasil ekstraksi dengan alat screw press	52
Gambar 4.8	Spektra GC-MS minyak biji karet hasil hidrolik press	52
Gambar 4.9.1	SEM-EDAX katalis HZSM-5	56
Gambar 4.9.2	SEM-EDAX katalis HZSM-5meso/0,2 setelah kalsinasi	57
Gambar 4.9.3	SEM-EDAX katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2 setelah kalsinasi dan reduksi	57
Gambar 4.10.1	Isoterm N ₂ dan distribusi ukuran pori katalis HZSM-5	58
Gambar 4.10.2	Isoterm N ₂ dan distribusi ukuran pori katalis HZSM-5meso setelah kalsinasi	58
Gambar 4.10.3	Isoterm N ₂ Co-Ni/HZSM-5meso_2 setelah kalsinasi dan reduksi	59
Gambar 4.11	Pola XRD katalis	61
Gambar 4.11.1	Pola XRD katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2 setelah kalsinasi reduksi	62
Gambar 4.12	Difraktogram katalis (a) HZSM-5, (b) Co-Ni/HZSM-5_5	63
Gambar 4.13	Spektra FTIR dari (a) Minyak Bintaro, (b) produk cair yang diperoleh pada 375 °C, 120 min dengan katalis Co-Ni/HZSM-5_4	65
Gambar 4.14	Spektra GC MS : (A) minyak bintaro, (B) produk hidrokarbon cair dengan katalis Co-Ni/HZSM-5_3 pada T=350 °C dan waktu reaksi 2 jam. Saturated chain hydrocarbons (n-paraffins) mempunyai jumlah atom karbon dari C12-C23	66
Gambar 4.15	Spektra GC-MS (a) minyak bintaro, (b) produk cair pada 375 °C, katalis Co-Ni/HZSM-5_2, (c) produk cair pada 375 °C, katalis Co-Ni/HZSM-5_5, tekanan 15 bar reaktor batch. Saturated chain hydrocarbons (n-paraffins) mempunyai jumlah atom karbon dari C12-C23	68

Gambar 4.16	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dengan menggunakan katalis (a) Co-Ni/HZSM-5_1, (b) Co-Ni/HZSM-5_2, (c) Co-Ni/HZSM-5_4, (d) Co-Ni/HZSM-5_5, tekanan reaktor 15 bar	72
Gambar 4.17	Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield gasoline/kerosene/gasoil dengan menggunakan katalis ((a) Co-Ni/HZSM-5_1, (b) Co-Ni/HZSM-5_2, (c) Co-Ni/HZSM-5_4, (d) Co-Ni/HZSM-5_5, tekanan reaktor 15 bar	75
Gambar 4.18	Pengaruh rasio berat Ni/Co terhadap konversi dan yield gas oil pada suhu 375 °C	77
Gambar 4.19	Mekanisme reaksi hydrocracking minyak bintaro dengan katalis Co-Ni/HZSM-5 (<i>rumus bangun molekul</i> menunjukkan senyawa produk yang diamati dalam biofuel yang dihasilkan dalam range waktu reaksi 30-210 menit berdasarkan hasil analisa GCMS); $C_{17}H_{36}$ = heptadecana, $C_{18}H_{38}$ = oktadecana, $C_{17}H_{34}$ = undecylcyclohexane dan 8-heptadecene, $C_{17}H_{33}COOH$ = asam oleat, $C_{17}H_{35}COOH$ = asam stearat.	80
Gambar 4.20	Mekanisme reaksi hydrocracking trigliserida minyak bintaro menjadi asam palmitat dengan katalis Co(■)/Ni(●)/HZSM-5	81
Gambar 4.21	Pengaruh waktu reaksi terhadap yield biofuel	83
Gambar 4.22	Hubungan $-\ln(1-X_{Tg})$ terhadap waktu reaksi	85
Gambar 4.23	Hubungan C_{HC-1} (konsentrasi hidrokarbon C15-C22) terhadap waktu reaksi	86
Gambar 4.24	Hubungan konversi terhadap yield hidrokarbon	86
Gambar 4.25	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel untuk katalis Co-Ni/HZSM-5	89
Gambar 4.26	Spektra FTIR minyak kemiri sunan dan biofuel	90
Gambar 4.27	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel untuk katalis (a). Co-Ni/HZSM-5meso_1, (b). Co-Ni/HZSM-5meso_2, (c). Co-Ni/HZSM-5meso_3, (d). Co-Ni/HZSM-5meso_4.	92
Gambar 4.28	Pengaruh katalis hierarchical mesoporous terhadap komposisi hidrokarbon dengan katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2 pada 375 °C	94
Gambar 4.29	Distribusi hidrokarbon dari berbagai katalis pada 400 °C	97
Gambar 4.30	Mekanisme pembentukan aromatik dari hydrocracking minyak kemiri sunan dengan katalis CoNi/HZSM5meso_2 pada 375 °C	99
Gambar 4.31	Spektra GC-MS produk cair yang dihasilkan pada 350 °C dengan katalis (b) Co-Ni/HZSM-5 dan (c) Co-Ni/HZSM-5meso	101
Gambar 4.32	Spektra GC MS (a). minyak biji karet, (b). biofuel hasil hydrocracking minyak biji karet	103
Gambar 4.33	Spektra GC-MS biofuel untuk katalis Co(2,45)-Ni(4,09)/HZSM-5, pada 375 °C	104

Gambar 4.34	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel untuk katalis (a). Co(1,14)–Ni(1,17)/HZSM-5, (b). Co(1,08)–Ni(2,18)/HZSM-5, (c). Co(2,35)–Ni(3,25)/HZSM-5, (d). Co(2,45)–Ni(4,09)/HZSM-5	105
Gambar 4.35	Pengaruh temperatur terhadap yield biofuel untuk katalis (a). Co(1,14)–Ni(1,17)/HZSM-5, (b). Co(1,08)–Ni(2,18)/HZSM-5, (c). Co(2,35)–Ni(3,25)/HZSM-5, (d). Co(2,45)–Ni(4,09)/HZSM-5	107
Gambar 4.36	Termogram crude biofuel	109

DAFTAR TABEL

Tabel		Hal.
Tabel 2.1	Komposisi asam lemak minyak bintaro	10
Tabel 2.2	Perbandingan komposisi asam-asam lemak dari minyak kemiri sunan, minyak tung dan minyak kemiri biasa	12
Tabel 2.3	Karakteristik Minyak Kasar Kemiri Sunan	13
Tabel 2.4	Luas lahan yang digunakan untuk areal perkebunan karet di wilayah provinsi Jambi	13
Tabel 2.5	Sifat-sifat fisik minyak biji karet	14
Tabel 2.6	Komposisi asam lemak minyak karet	14
Tabel 2.6.1	Komposisi dari berbagai macam minyak nabati	15
Tabel 2.7	Reaksi deoksigenasi asam lemak selama hydrocracking	17
Tabel 4.1	Karakteristik Buah dan Biji Bintaro yang digunakan	48
Tabel 4.2	Sifat-sifat fisika dan kimia (physicochemical) minyak yang digunakan dalam riset ini	53
Tabel 4.3	Sifat-sifat kimia dan tekstur dari zeolit HZSM-5 dan hierarchical HZSM-5	54
Tabel 4.3.1	Sifat kimia dan tekstur dari katalis berbasis hierarchical HZSM-5	55
Tabel 4.4	Sifat katalis Co-Ni/HZSM-5 untuk proses hydrocracking minyak bintaro	60
Tabel 4.5	Komponen senyawa produk cair biofuel dengan katalis Co-Ni/HZSM-5_3 pada temperatur 350 °C	71
Tabel 4.6	Performa katalis Co-Ni/HZSM-5 dengan berbagai variasi rasio Ni/Co terhadap produk cair yang dihasilkan	76
Tabel 4.7	Performa katalis pada hydrocracking minyak bintaro dengan katalis berbasis hierarchical HZSM-5	78
Tabel 4.8	Performa katalis berbasis hierarchical HZSM-5 yang digunakan pada hydrocracking minyak kemiri sunan pada 375 °C	93
Tabel 4.9	Performa katalis berbasis <i>hierarchical HZSM-5</i> yang digunakan pada hydrocracking minyak kemiri sunan pada 400 °C	95
Tabel 4.10	Performa katalis pada hydrocracking minyak kemiri sunan pada 400 °C	98
Tabel 4.11	Sifat keasaman katalis berbasis HZSM-5 dan hierarchical HZSM-5	99
Tabel 4.12	Aromatik dalam biofuel dengan katalis berbasis HZSM-5 dan HZSM-5meso, 375 °C, under 20±5 bar	100
Tabel 4.13	Komposisi hidrokarbon biofuel minyak kemiri sunan dengan katalis berbasis HZSM-5 dan berbasis HZSM-5meso	102
Tabel 4.14	Performa katalis pada hydrocracking minyak biji karet pada 400 °C. dengan katalis berbasis hierarchical HZSM-5	108

DAFTAR NOTASI/SIMBOL

r_{Tg}	= laju reaksi
t	= waktu, menit
ΔH_{573}	= panas reaksi (J atau J/mol)
T	= temperatur, °C
C_{Tgo}	= konsentrasi <i>asam oleat</i> dalam produk cair pada $t=0$, mol/mL
C_{Tg}	= konsentrasi <i>asam oleat</i> dalam produk cair pada t , mol/mL
k	= konstanta kecepatan reaksi, k_1 , k_2 , (konsentrasi) ⁽¹⁻ⁿ⁾ (waktu) ⁻¹ ,
X_{Tg}	= fraksi konversi asam karboksilat
S	= surface area
ΔG°	= energi bebas standar
t_{max}	= waktu maksimum
L	= Sisi asam Lewis
B	= Sisi asam Bronsted
BBM	= Bahan Bakar Minyak
Co	= <i>Cobalt</i>
Ni	= <i>Nickel</i>
ZSM-5	= <i>Zeolite Socony Mobil-5</i>
MFI	= <i>Mordenite Framework Inverted</i>
BET	= <i>Brunauer Emmett Teller</i>
BJH	= <i>Barrett-Joyner-Halenda</i>
SEM	= <i>Scanning Electron Microscopy</i>
XRD	= <i>X-Ray Diffraction</i>
ICDD	= <i>International Centre for Diffraction Data</i>
GC-MS	= <i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>
FTIR	= <i>Fourier Transform Infra Red spectroscopy</i>
TGA	= <i>Termal Gravimetric Analysis</i>
RT	= <i>Retention time</i>

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Konsumsi energi meningkat secara drastis akibat dari pertumbuhan cepat populasi penduduk dan diiringi dengan peningkatan pembangunan ekonomi di segala sektor kehidupan yang sangat memiliki ketergantungan terhadap sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui, seperti bahan bakar fosil. Sektor kehidupan yang paling tinggi mengkonsumsi energi Bahan Bakar Minyak (BBM) adalah sektor transportasi. Pada tahun 2012, konsumsi bensin menempati urutan pertama tertinggi setelah solar, sekitar 50% dari energi BBM. Tingginya tingkat konsumsi energi di sektor transportasi dan pembangkit konvensional berbahan bakar fosil menimbulkan permasalahan tingginya emisi gas buang (yaitu CO₂, SO₂) di udara. Salah satu konsekuensi pembiayaan dalam rangka meminimalisir kadar CO₂ ini adalah mengupayakan pembangkitan energi baru terbarukan (EBT) tanpa emisi CO₂ berbahan baku minyak nabati (diprioritaskan pada minyak nabati non pangan) yang dikenal dengan biofuel. Biofuel mempunyai kontribusi 5% dari 17% EBT dalam sasaran bauran energi primer nasional tahun 2025 sesuai Perpres No 5/2006 yang ditindaklanjuti dengan dikeluarkannya Instruksi Presiden No.1 Tahun 2006 tentang penyediaan dan pemanfaatan bahan bakar nabati (*biofuel*) sebagai bahan bakar alternatif (Sugiono, 2000). Biofuel generasi kedua ini dihasilkan dari hydrotreatment terhadap fatty acids diharapkan mampu bersifat ramah lingkungan (*recycling atmospheric carbon*).

Beberapa penelitian telah memanfaatkan beberapa minyak nabati untuk memproduksi biofuel dengan menggunakan katalis zeolit. Menurut Sandstede dkk (2014), sifat hydrophobic yang dimiliki zeolit ini dapat mencracking minyak nabati yang mengandung trigliserida. Minyak sawit (Twaiq dkk, 2001; Nurjannah dkk, 2009) telah diolah melalui proses perengkahan katalitik menghasilkan biofuel dengan menggunakan katalis zeolit HZSM-5. Nurjanah dkk (2009) menghasilkan yield biogasoline 17,55%, kerosene 13,48% dan diesel 5,84% dengan menggunakan model katalis Ni/HZSM-5 melalui perengkahan katalitik minyak sawit. Minyak nabati non pangan juga telah dilirik oleh beberapa peneliti

untuk menghasilkan biofuel. Lu dkk (2014) menggunakan teknologi perengkahan katalitik dengan katalis zeolit USY terhadap minyak biji karet untuk menghasilkan bahan bakar hidrokarbon cair dengan menghasilkan yield produk liquid mencapai 75,6% dengan komposisi kimia dan sifat-sifat kimia sama dengan gasoline (C8–C9 content >70%, bilangan asam rendah, dan caloric value tinggi). Saxena dkk (2014) melaporkan bahwa produksi gasoline dengan selektivitas 77.4% dan 95 research octane number (RON) diperoleh dengan menggunakan nano-crystalline ZSM-5 untuk menghydrocracking minyak jarak pagar. Minyak biji bintaro (Danawati dkk, 2014) mempunyai potensi untuk dikonversi menjadi biofuel melalui proses hydrocracking dengan katalis Ni-Zn/HZSM-5. Rismawati dkk (2015) juga berhasil melakukan hydrocracking minyak nyamplung dengan katalis : CoMo/ γ - Al₂O₃ pada suhu 350 °C, tekanan 30 bar di reaktor batch serta yield bahan bakar 25,63% gasoline, 17,31 % kerosene dan 38,59% solar. Produksi biofuel dari minyak nabati non pangan ini diharapkan mampu menjawab permasalahan isu ketahanan energi, isu lingkungan dan isu ketahanan pangan yang pada dasarnya memerlukan koordinasi setiap pihak yang menekuninya untuk mendorong semua isu tersebut menuju isu yang sama-sama dipahami secara nyata.

Sumber minyak nabati non pangan (seperti : tanaman minyak biji jarak, minyak nyamplung, minyak bintaro, minyak kemiri sunan dan minyak biji karet) ditemukan di wilayah Indonesia. Tanaman bintaro yang tumbuh di daerah tropis merupakan jenis tanaman mangrove sebagai perindang, penghijauan taman kota dan jalanan kota dan tanaman yang mampu menyerap kadar CO₂ diudara. Menurut Endriana (2007), satu pohon bintaro menghasilkan 300 kg buah bintaro secara optimal setiap tahunnya sehingga untuk mendapatkan 1 kg minyak bintaro murni dibutuhkan 2,9 kg biji bintaro kering yang dapat diperoleh dari 36,4 kg buah bintaro tua. Potensi rendemen minyak yang dihasilkan dari biji bintaro cukup memberikan peluang besar untuk mengkonversi minyak bintaro ini menjadi biofuel. Proses *catalytic cracking* dan *hydrocracking* merupakan teknologi proses yang bisa menjadi pilihan saat ini dalam proses pembuatan biofuel untuk upgrading minyak bintaro tersebut.

Tanaman kemiri sunan dapat tumbuh dilahan sub optimal (seperti lahan bekas tambang di Bangka), dapat ditumpangsarikan dengan tanaman pangan lainnya dan mulai memproduksi pada umur 3-4 tahun dengan populasi 150 pohon/ha. Pada umur 8 tahun, 1 hektar setiap tahunnya dapat memproduksi 15 ton crude oil (setara 6-8 ton biodiesel). Saat ini, tanaman ini bisa ditemukan di Paciran, Lamongan. Penelitian telah menunjukkan bahwa biji dari pohon kemiri sunan menghasilkan crude oil 40 – 50% yang dapat dikonversi menjadi biodiesel 88-92% (Seminar Forum Komunikasi Kelitbangan, Serpong 2014, www.litbang.deptan.go.id). Oleh karena itu, ketersediaan minyak biji dari tanaman ini terjamin keberlanjutannya dikarenakan sifatnya yang mudah tumbuh dan tidak mengganggu stabilitas ketahanan pangan karena mengandung bahan racun untuk biopestisida. Fakta ini sangat mendukung sepenuhnya konversi minyak kemiri sunan menjadi biofuel. Proses *catalytic cracking* dan *hydrocracking* merupakan teknologi proses yang bisa menjadi pilihan saat ini dalam proses pembuatan biofuel untuk upgrading minyak kemiri sunan tersebut

Hingga saat ini limbah biji karet belum optimal dimanfaatkan oleh masyarakat. Biji karet tersebut hanya dimanfaatkan sebagian kecil sebagai bibit tanaman, sedangkan selebihnya dibiarkan terbuang sia-sia sehingga mengotori areal perkebunan dan menyebabkan semak yang dapat menyulitkan proses penyadapan getah karet. Kebun karet menghasilkan tidak kurang dari 5000 butir biji karet per hektar per tahun sehingga bila terdapat areal kebun karet seluas 130.712 Ha maka terdapat potensi biji karet sebanyak 653.560.000 biji per tahun (BPS Jambi, Jambi dalam Angka 2013). Adapun biji karet kering mengandung sekitar 47 % minyak sedangkan biji karet yang belum dikupas mengandung 25% minyak (Susanto, 2001).

Penelitian sebelumnya tentang cracking dan hidrocracking minyak dengan katalis berbasis zeolit H-ZSM-5 telah menunjukkan hasil yang cukup baik pada produksi biofuel ini. Namun, katalis ini memiliki kelemahan yaitu masih rendahnya yield fraksi liquid yang dihasilkan serta mudahnya katalis terdeaktivasi (umurnya sangat pendek). Hal ini diakibatkan karena laju difusi yang berlangsung lambat dikarenakan zeolit ZSM-5 ini mempunyai pori ukuran mikro (< 2 nm) sehingga dapat menyebabkan polimerasi *by-product* atau *reaction*

intermediates yang menutupi inti aktif katalis (*active sites*) di dalam saluran mikropori. Ukuran molekul reaktan dan produk yang lebih besar daripada dimensi mikropori katalis sehingga menimbulkan permasalahan terhadap perpindahan massa pada katalis. Kyungsu dkk (2013) dan Zhu dkk (2013) melaporkan bahwa salah satu pendekatan untuk penyelesaian masalah diatas yaitu sintesis hierarchical mesoporous zeolite melalui proses desilikasi zeolit H-ZSM-5 dengan perlakuan basa dan proses sintesis ZSM-5 dengan menggunakan agen pengarah mesopori seperti : cetyltrimethylammonium bromide/ CTABr. Zeolit ZSM-5 ini tentunya akan memiliki *Hierarchical Pore Structure* yang mempunyai sifat material mesopori (diffusion cepat dan aksesibilitas molekul besar) dan mikropori (strong acidity dan high hydrothermal stability). Menurut Sandstede dkk (2014), sifat hydrophobic yang dimiliki zeolit ini dapat mencracking minyak nabati yang mengandung trigliserida. Bentuk hierarchical zeolite ini sangat memungkinkan molekul besar yang tidak dapat berdifusi ke dalam mikropori tetap akan mengalami reaksi katalitik pada dinding mesopori.

Penelitian ini secara garis besar akan mengembangkan sistem kombinasi dari perengkahan katalitik dan hidrogenasi (*hydrocracking*) minyak nabati non pangan untuk menghasilkan biofuel yang sekaligus meminimalkan terbentuknya kokas (*coke*) dengan adanya gas H_2 serta *zeolite* berbentuk *hierarchical* sehingga umur katalis yang digunakan lebih panjang. Sandstede dkk (2014) menggunakan katalis dengan adanya hidrogen untuk menghidrogenasi minyak nabati di dalam *stirred-batch tank reactor* atau untuk proses kontinyu dengan menggunakan *fixed bed microreator* pada kondisi operasi tekanan hidrogen 10-60 bar dan temperatur 100 – 350 °C. Selain itu, menurut Stockwelll dkk (2013), kombinasi kobal-nikel (Co-Ni) juga berpotensi sebagai komponen logam katalis hydrocracking karena mempunyai aktifitas hidrogenasi yang baik. Penambahan logam Ni (Wang dkk, 2013) pada sistem Co/HZSM-5 dapat memperbaiki dispersifitas dan reduksibilitas dari partikel Co sehingga menyebabkan meningkatkan aktivitas dan stabilitas katalis pada proses sintesis *gasoline range hydrocarbon*.

Dengan mencermati tentang potensi minyak nabati non pangan dan upaya pengembangan katalis berbasis zeolit ZSM-5, kendala untuk menjadikan minyak ini sebagai bahan baku untuk menghasilkan biofuel melalui hydrocracking di

masa datang dapat ditanggulangi. Oleh karena itu, penelitian berkelanjutan tentang pengembangan preparasi zeolit HZSM-5mesopori, pengembangan model katalis kobal dan nikel berbasis zeolit HZSM-5mesopori serta proses konversi minyak nabati melalui teknologi hydrocracking adalah merupakan metoda alternatif proses untuk memperoleh biofuel sebagai salah satu energi baru dan terbarukan.

Kegiatan penelitian ini akan difokuskan pada proses hydrocracking yang memanfaatkan katalis zeolit HZSM-5 dan dilanjutkan dengan menggunakan katalis HZSM-5mesopori. Tahap kegiatan penelitian meliputi (1) preparasi katalis Co-Ni/HZSM-5 yang diperoleh dari proses impregnasi larutan garam logam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan cara *incipient wetness impregnation*. Katalis HZSM-5 yang dipreparasi berasal dari zeolit $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ komersil, dilanjutkan dengan preparasi katalis Co-Ni/HZSM-5mesopori, (2) Uji aktivitas katalis pada proses hydrocracking terhadap minyak nabati menjadi biofuel. Minyak nabati yang digunakan adalah minyak bintaro, minyak kemiri sunan, minyak biji karet.

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan hasil yang diperoleh dari beberapa penelitian terdahulu yang menggunakan katalis zeolit yang mempunyai *hierarchical pore structure* dan adanya kelemahan Fatty Acid Methyl Esters (FAMEs) atau biodiesel dikarenakan masih mengandung senyawa beratom oksigen (*oxygenated compounds*) serta upaya untuk menjaga keberlanjutan ketersediaan minyak nabati sebagai bahan baku untuk memperoleh bahan bakar nabati, teknologi proses *hydrocracking* minyak nabati bukan pangan (*non-edible vegetable oil*) masih sangat perlu untuk mendapat perhatian dan dikembangkan dengan cara menemukan pengaruh variabel-variabel, yaitu temperatur, katalis dengan *hierarchical pore structure*, komposisi logam transisi pada katalis zeolit, terhadap parameter kinerja reaksi (konversi, yield dan selektivitas fraksi cair biofuel) yang diperoleh dari proses hydrocracking. Minyak nabati bukan pangan yang menjadi prioritas penelitian adalah minyak bintaro, minyak kemiri sunan dan minyak karet.

Atas dasar pertimbangan diatas dan diperkuat dengan keinginan untuk memperoleh biofuel kaya paraffin (C12-C18) melalui hydrocracking trigliserida (minyak nabati) dengan katalis logam transisi heterogen maka penelitian ini akan difokuskan untuk menyelesaikan permasalahan tentang :

1. Bagaimana proses preparasi double promotor (kobal dan nikel) berbasis HZSM-5 dan *hierarchical* H-ZSM-5 dengan cara *incipient wetness impregnation* sehingga menghasilkan katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5mesopori.
2. Bagaimana pengaruh karakteristik katalis Co-Ni berbasis hierarchical H-ZSM-5 terhadap kinerja katalis pada reaksi hydrocracking minyak nabati menjadi biofuel.
3. Bagaimana pengaruh interaksi variabel-variabel proses hydrocracking minyak nabati terhadap konversi, selektivitas dan yield biofuel yang diperoleh
4. Bagaimana kinetika reaksi yang terjadi dalam proses hydrocracking minyak nabati dengan menggunakan katalis Co-Ni berbasis HZSM-5.

1.3 Tujuan dan Manfaat Penelitian

Tujuan penelitian adalah

1. Mempelajari proses preparasi double promotor (kobal dan nikel) berbasis HZSM-5 dan *hierarchical* H-ZSM-5 dengan cara *incipient wetness impregnation* sehingga menghasilkan katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5mesopori
2. Mempelajari pengaruh karakteristik katalis Co-Ni berbasis hierarchical H-ZSM-5 terhadap kinerja katalis pada reaksi hydrocracking minyak nabati menjadi biofuel dalam hal kestabilan thermal produk cair dan selektivitas fraksi produk cair hidrokarbon kaya paraffin dan laju deaktivasi katalis.
3. Mempelajari pengaruh interaksi variabel-variabel proses hydrocracking minyak nabati terhadap konversi, selektivitas dan yield biofuel yang diperoleh
4. Mempelajari kinetika reaksi untuk mengeksplorasi jalur reaksi konversi kimia selama reaksi hydrocracking minyak nabati dengan katalis Co-Ni berbasis HZSM-5

Manfaat penelitian adalah

1. Memperoleh katalis Co-Ni/HZSM-5 melalui *incipient wetness impregnation*.
2. Memperoleh karakterisasi sifat katalis hierarchical Co-Ni/HZSM-5 yang akan digunakan sebagai katalis pada proses hidrocracking minyak kemiri sunan menjadi biofuel.
3. Memperoleh biofuel hasil hidrocracking minyak nabati yang diketahui komponen senyawa organik yang terkandung didalamnya.

1.4 Kontribusi dan Orisinalitas Penelitian

Kebaruan penelitian ini adalah adalah produk cair biofuel kaya paraffin (C12-C18) yang mengarah pada jumlah hidrokarbon dalam range diesel (gas oil) dengan limbah C15 dan C17 melalui proses hidrocracking minyak bintaro, minyak kemiri sunan dan minyak karet dengan menggunakan logam transisi double promotor (Co-Ni) yang terdispersi pada penyangga H-ZSM-5mesopori (katalis Co-Ni/HZSM-5meso). Preparasi penyangga H-ZSM-5meso tersebut dalam bentuk *hierarchical pore structure* yang dilakukan melalui proses desilikasi dalam Larutan NaOH 0,2 M. Katalis yang dihasilkan ini mempunyai struktur mesopori yang memungkinkan terjadinya *diffusion* dengan cepat dan aksesibilitas molekul besar trigliserida minyak nabati, dan struktur mikropori yang mempunyai *strong acidity* dan *high hydrothermal stability* serta bersifat hydrophobic yang terbukti mendorong ke arah rute dekarboksilasi dalam reaksi deoksigenasi trigliserida.

Penelitian ini juga menemukan perbedaan tingkat kejenuhan asam lemak pada tiga jenis minyak nabati tersebut mempengaruhi distribusi produk hidrokarbon dalam produk cair biofuel sehingga ditemukan fenomena yang menarik yaitu (1) gas oil yang mengandung aromatik dalam batas jumlah tertentu yang dibolehkan dihasilkan dari hidrocracking minyak kemiri sunan dan minyak karet dengan katalis logam Co-Ni berbasis hierarchical HZSM-5 (Co-Ni/HZSM-5meso), (2) gas oil kaya paraffin dihasilkan dari hidrocracking minyak bintaro dengan katalis Co-Ni/HZSM-5, (3) hidrocracking minyak bintaro dengan katalis Co-Ni/HZSM-5 menjadi paraffin melalui 2 rute yaitu melalui rute cracking (pemutusan trigliserida menjadi asam lemak tidak jenuh) – dekarboksilasi

menjadi olefin – hidrogenasi olefin menjadi paraffin, dan melalui rute hidrogenasi- hydrogenolysis menjadi asam lemak jenuh-dekarboksilasi asam lemak jenuh menjadi paraffin, (4) hydrocracking minyak kemiri sunan dan minyak karet dengan Co-Ni/HZSM-5meso menjadi paraffin dan aromatik dominan melalui rute cracking (pemutusan trigliserida menjadi asam lemak tidak jenuh) – dekarboksilasi menjadi olefin – hidrogenasi olefin menjadi paraffin – dehidrogenasi paraffin menjadi senyawa siklik – aromatisasi senyawa siklik menjadi aromatik.

BAB 2

KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

2.1 Minyak Nabati (*Non-edible Vegetable Oil*)

2.1.1 Minyak Bintaro

Pohon Bintaro (Gambar 2.1(a)) sebagai tanaman tahunan banyak digunakan sebagai penghijauan dan juga sebagai penghias taman kota. Pohon bintaro juga disebut *pong-pong tree* atau *Indian suicide tree* atau *see mango*, mempunyai nama latin *Cerbera manghas L*, termasuk tumbuhan non pangan. Dibeberapa daerah pohon bintaro dikenal dengan beberapa nama yaitu buta-buta badak (Manado), bintaro (Jawa dan Sunda), madang kapo (Minangkabau) dan kayu gurita (Maluku). Bintaro termasuk tumbuhan *mangrove* yang berasal dari daerah tropis di Asia, Australia, Madagaskar, dan kepulauan sebelah barat samudera pasifik. Tanaman bintaro termasuk berbentuk pohon tegak berkayu dengan ketinggian mencapai 10-20 m dan banyak percabangan. Batang tegak dan berkayu dengan kulit tebal dan berkerak serta memiliki akar tunggang berwarna coklat. Daun berwarna hijau tua, memanjang, simetris, dan tumpul pada bagian ujung dengan ukuran bervariasi (Warta-Penelitian dan Pengembangan Tanaman Industri, 2011).

Diberi nama *Cerbera* karena biji dan semua bagian pohonnya mengandung racun yang disebut *cerberin* yaitu racun yang dapat menghambat saluran ion kalsium di dalam otot jantung manusia, sehingga mengganggu detak jantung dan dapat menyebabkan kematian. Bahkan asap dari pembakaran kayunya dapat menyebabkan keracunan. Daun, buah dan kulit batang tanaman bintaro mengandung *saponin*, *polifenol* terkandung pada daun, disamping itu kulit batangnya mengandung tanin. Biji bintaro mengandung minyak yang cukup banyak (*Crude Cerbera Oil*) yaitu 54.33% (Warta-Penelitian dan Pengembangan Tanaman Industri, 2011) dan berpotensi digunakan sebagai bahan baku biodiesel (Endriana, 2007). Komposisi asam lemak minyak bintaro dapat dilihat pada Tabel 2.1. Asam lemak tidak jenuh mempunyai komposisi lebih tinggi dalam minyak bintaro dan cenderung mempunyai titik leleh rendah sehingga minyak berbentuk cair pada suhu kamar.

Buah bintaro (Gambar 2.1(b,c)) merupakan buah drupa (buah biji) yang terdiri dari tiga lapisan yaitu epikarp atau eksokarp (kulit bagian terluar buah), mesokarp (lapisan tengah berupa serat seperti sabut kelapa), dan endokarp (biji yang dilapisi kulit biji atau testa). Secara fisik buah bintaro berserat serabut seperti kelapa. Serat pada buah bintaro dibentuk dari selulosa. Minyak bintaro juga merupakan salah satu minyak nabati non pangan yang berasal dari biji bintaro yang tumbuh subur sebagai tanaman perindang di wilayah perkotaan.



Gambar 2.1 (a) Pohon Bintaro; (b,c) Biji Bintaro; (d) Minyak Bintaro
(sumber : dokumentasi lab. Teknik Reaksi Kimia)

Tabel 2.1. Komposisi Asam Lemak Minyak Bintaro

Asam Lemak	Nama Sistematis	Hasil Analisis (%)
Miristat	Tetradekanoat	0,17
Palmitat	Heksadekanoat	17,90
Stearat	Oktadekanoat	4,38
Oleat	cis-9-oktadekanoat	36,64
Linoleat	cis-9,12-oktadekadienoat	23,44
Linolenat	cis-9,12,15-oktadekatrienoat	2,37

Sumber : Dewanto (2009) dalam Warta-Penelitian dan Pengembangan Tanaman Industri (2011)

Biji bintaro berpotensi sebagai bahan baku biofuel dimana bijinya mempunyai rendemen yang tinggi, bisa mencapai 35-50%, mempunyai jumlah asam lemak tidak jenuh yang berlimpah (Tabel 2.1) dan dalam pemanfaatannya tidak berkompetisi dengan kepentingan pangan. Beberapa keunggulan bintaro ditinjau dari prospek pengembangan dan pemanfaatan lain, antara lain adalah tanaman bintaro tumbuh subur secara alami di Indonesia; regenerasi mudah dan berubah sepanjang tahun menunjukkan daya survival yang tinggi terhadap lingkungan; tanaman relative mudah budidayakan baik tanaman sejenis (monoculture) atau hutan campuran (mixed-forest); cocok di daerah beriklim kering, permudaan alami banyak dan berbuah sepanjang tahun; hampir seluruh

bagian tanaman bintaro berdaya guna dan menghasilkan bermacam produk yang memiliki nilai ekonomi; tegakan hutan bintaro berfungsi sebagai pemecah angin (wind breaker) untuk tanaman pertanian dan konservasi sepanjang pantai dan pemanfaatan biofuel.

Minyak bintaro merupakan salah satu bahan alternatif yang sangat potensial untuk membuat bahan bakar pengganti gasoline, kerosene, dan solar, karena pengembangan minyak bintaro yang cukup besar. Bila seluruh kebutuhan biofuel disuplai dari bintaro, akan dibutuhkan biodiesel sebanyak 720.000 kilo liter atau setara dengan 5,1 juta ton biji bintaro, dengan asumsi bahwa 2,5 kg biji bintaro akan menghasilkan 1 liter minyak bintaro; dengan demikian akan diperlukan luasan panen tanaman bintaro minimal 254.000 hektar pada tahun 2025 (Endriana, 2007)

2.1.2 Minyak Kemiri Sunan

Kemiri Sunan (*Reutealis trisperma* (Blanco) Airy Shaw), dikenal juga sebagai kemiri cina, karena digunakan untuk pengawet kayu pada perahu oleh pedagang dari Cina di daerah Karawaci dan Cilongok, Tangerang. Kemiri sunan juga dikenal dengan nama kemiri racun, muncang leuweung, jarak bandung, jarak kebo atau kaliki banten. Menurut USDA (2008), klasifikasi tanaman ini merupakan tanaman tahunan yang satu kelas dengan bintaro yaitu magnoliopsida

Ordo : Euphorbiales
Famili : Euphorbiaceae
Genus : *Reutealis* Airy Shaw sinonim *Aleurites*
Species : *R. trisperma* (Blanco) Airy Shaw

Karakteristik buahnya berbentuk bulat bersudut tiga dan jika dilihat secara membujur maka akan terlihat menyerupai jantung. Buahnya berdiameter 5-6 cm dan memiliki 3 lokus dan masing-masing berisi satu biji, seperti terlihat pada Gambar 2.2, tetapi yang dominan adalah 3 butir/buah. Buah kemiri sunan terdiri atas sabut atau husk, kulit biji atau cangkang dan inti biji atau kernel. Buah yang masih muda berwarna hijau dan setelah masak berwarna hijau kecoklatan. Buah terdiri dari atas lapisan eksokarp, mesokarp, endokarp, lapisan arilus dan biji seperti yang terlihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.2 Variasi jumlah biji per buah kemiri sunan (Karmawati, 2014)



Gambar 2.3 Bagian-bagian buah kemiri sunan. buah (a), biji yang masih melekat pada aksis pusat (b), kernel (c), biji (d), endosperma (e), dan kotiledon (f). (Karmawati, 2014)

Adapun kemiri sunan, Gambar 2.4, juga merupakan tanaman konservasi yang telah tumbuh subur di daerah Jawa Barat. Menurut Soerawidjaja (2014), minyak kemiri sunan lebih mirip minyak tung dibanding minyak kemiri seperti terlihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Perbandingan komposisi asam-asam lemak dari minyak kemiri sunan, minyak tung dan minyak kemiri biasa

Komposisi asam-asam lemak (% berat)				
Asam lemak		Kemiri sunan (A/R.trisperma)	Tung (A. fordii)	Kemiri biasa (A. moluccana)
Miristat;	C14:0	tapak	tapak	tapak
Palmitat;	C16:0	9-10	2-4	4-9
Stearat;	C18:0	8-9	2-4	4-7
Oleat;	C18:1 (9)	11-20	8-12	10-35
Linolaet;	C18:2 (9,12)	19-20	12-16	33-48
Linolenat	C18:3 (9,12,15)	-	-	23-35
Eleostearat	C18:3 (9,11,13)	41-51	78-82	-

Berdasarkan Tabel 2.2, minyak kemiri sunan lebih banyak mengandung asam eleostearat (menjelaskan adanya kandungan racun pada minyak). Jenis asam ini berbeda dengan yang dimiliki oleh berbagai jenis minyak-lemak, khususnya yang mempunyai angka iodium tinggi. Menurut Syafaruddin dkk (2012), hasil pengukuran terhadap beberapa populasi menunjukkan bahwa rendemen minyak kernel tertinggi diperoleh pada Populasi Jumat (Varietas Kemiri Sunan 2), yang berkisar antara 47,21-56,00%. Sedangkan Populasi Cinunuk dan Banyuresmi (Varietas Kemiri Sunan 1) memiliki kandungan minyak

masing-masing sebesar 40,00-43,11% dan 38,10-42,00%. Berdasarkan informasi karakteristik sifat-sifat minyak kemiri sunan pada Tabel 2.3 (yaitu bilangan iod 127,8%-129,09%), jumlah ikatan rangkap pada minyak kemiri sunan lebih banyak dibandingkan dengan tanaman jarak pagar dan kelapa sawit.



Gambar 2.4 Variasi buah dan biji kemiri sunan hasil eksplorasi di Kabupaten Majalengka dan Garut, Kemiri Sunan (*Reutealis/Aleurites trisperma*) (Syafaruddin dkk, 2012)

Tabel 2.3 Karakteristik Minyak Kasar Kemiri Sunan

Variabel	Satuan	Kemiri Sunan 1	Kemiri Sunan 2
Rendemen minyak	%	38,10-42,00	47,21-56,00
Bilangan asam	mg KOH/g minyak	4,6-7,79	2,40-6,30
Bilangan penyabunan	mg KOH/g minyak	181,97-192,5	177,87-202,51
Bilangan iod	%	127,8-129,09	111,45-120,31
Viskositas	Mm ² /s (cSt)	110,17-114,11	101,23-112,61
Densitas	g/L	0,939-0,941	0,935-0,939

Sumber : Syafaruddin dkk, 2012

2.1.3 Minyak Biji Karet

Potensi limbah biji karet cukup besar terutama di wilayah provinsi Jambi. Menurut laporan di <http://jambiprov.go.id> (tanggal akses : 28 Mei 2014 jam 13.15), penggunaan lahan Provinsi Jambi masih didominasi oleh perkebunan karet dengan kontribusi sebesar 26,20%, dan perkebunan sawit sebanyak 19,22%, hutan belantara 29,25% dan sisanya digunakan untuk lahan pemukiman, sawah, ladang, kebun teh serta kulit manis. Luas lahan perkebunan karet terbesar berada di Merangin seperti terlihat pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Luas lahan yang digunakan untuk areal perkebunan karet di wilayah provinsi Jambi

NO	KABUPATEN	LUAS LAHAN (Ha)
1	Batanghari	112.545
2	Bungo	97.625
3	Kerinci	1.238
4	Merangin	130.712
5	Muaro Jambi	58.244
6	Sarolangun	123.081
7	Tanjung Jabung Barat	16.193
8	Tanjung Jabung Timur	7.800
9	Tebo	112.387

Sumber : BPS Jambi, Jambi dalam Angka 2013

Griffiths dan Hilditch melaporkan bahwa kandungan asam lemak jenuh minyak biji karet sebesar 18,4%, asam oleat 23,6%, asam linoleat 43,3% dan asam linolenat 14,7%. Jamieson dan Baughman menyebutkan minyak biji karet terdiri dari 16,9% asam lemak jenuh, 28,9 % asam oleat, 33,4% asam linoleat dan 20,8 % asam linolenat (Baskaran, 1980 dalam Susanto, 2001). Lu dkk (2014) melaporkan sifat-sifat fisik minyak biji karet pada Tabel 2.5 dan komposisi asam lemak pada Tabel 2.6.

Tabel 2.5 Sifat-sifat fisik minyak biji karet

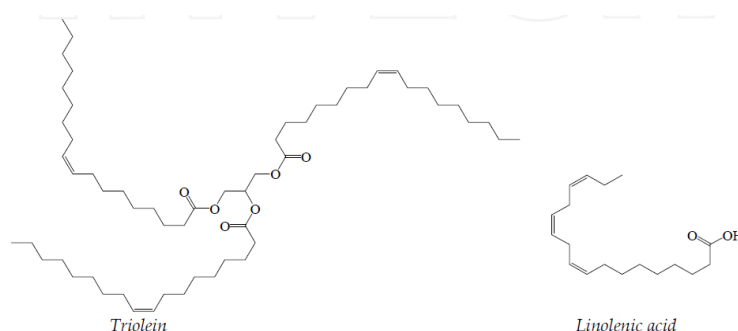
Densiti, kg/m ³ (20 °C)	926
Caloric Value, MJ/kg	37,5
Cetane Number	40
Viscosity, mm ² /s (20 °C)	58,6
Acid Value, mg KOH/g	25,6
Iodine Value, g/100 g	135,3
Flash Point, °C	242

Tabel 2.6 Komposisi asam lemak minyak karet

Asam lemak	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{20:0}	C _{18:1}	C _{18:2}	C _{18:3}	C _{18:4}	C _{20:2}
%	8,8	7,7	Trace	24	36,1	20,2	0,8	1,5

Trigliserida

Trigliserida membangun struktur kimia dalam minyak nabati dan lemak. Susunan utamanya terdiri dari rantai panjang dari fatty acid esters seperti Gambar 2.4.1. Rantai samping trigliserida dalam bentuk jenuh, tunggal tidak jenuh atau ganda tidak jenuh. Semuanya dapat diklasifikasikan berdasarkan derajat kejenuhan dan panjang dari rantai sampingnya. Porsi asam (asam lemak) biasanya mengandung jumlah genap dari atom karbon pada rantai linear (atom karbon 12 sampai dengan 24).



Gambar 2.4.1 Struktur dasar dari trigliserida dan asam lemak yang biasa ada dalam lemak dan minyak nabati.

Secara umum, jumlah asam lemak jenuh dan tak jenuh dalam beberapa jenis minyak nabati dapat dilihat pada Tabel 2.6.1

Tabel 2.6.1 Komposisi dari berbagai macam minyak nabati

Source	Structure	Molecular weight (MW)		Typical composition, wt.%				
		Fatty acid	Triglyceride	Jatropha	Palm	Canola	Soybean	Sunflower
Capric	C10:0	172.3	554.8	0.0	0.0	0.6	0.0	0.0
Lauric	C12:0	200.3	639.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Myristic	C14:0	228.4	723.2	0.0	2.5	0.1	0.0	0.0
Palmitic	C16:0	256.4	807.3	15.9	40.8	5.1	11.5	6.5
Palmitoleic	C16:1	254.4	801.3	0.9	0.0	0.0	0.0	0.2
Stearic	C18:0	284.5	891.5	6.9	3.6	2.1	4.0	5.8
Oleic	C18:1	282.5	885.4	41.1	45.2	57.9	24.5	27.0
Linoleic	C18:2	280.4	879.4	34.7	7.9	24.7	53.0	60.0
Linolenic	C18:3	278.4	873.3	0.3	0.0	7.9	7.0	0.2
Arachidic	C20:0	312.5	975.6	0.0	0.0	0.2	0.0	0.3
Eicosenoic	C20:1	310.5	969.6	0.2	0.0	1.0	0.0	0.0
Behenic	C22:0	340.6	1059.8	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
Erucic	C22:1	338.6	1053.8	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0
Estimated MW:				869.7	847.0	876.9	871.9	876.7

Nomenklatur : Cn:m menunjukkan asam lemak dengan n atom karbon dan m ikatan rangkap

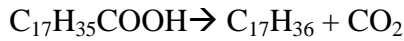
2.2 Kajian Kimia Reaksi Hydrocracking Minyak Nabati

Pemahaman kimia tentang hidroproses trigliserida adalah penting untuk menformulasikan model kinetika yang dapat mempengaruhi desain reaktor, simulasi dan optimasi. Trigliserida dikonversikan menjadi hidrokarbon, n-paraffin sebagai produk utama pada temperatur antara 300 dan 450 °C dan tekanan hidrogen diatas 3 MPa dan menghasilkan gas CO, CO₂ dan air sebagai produk samping (Sotelo-Boyás dkk, 2012). Pembentukan alkohol dan ester juga dapat terjadi selama hidroproses trigliserida sehingga reaksi-reaksi ini terjadi tergantung pada tipe katalis dan kondisi reaksi hidroproses seperti yang dilaporkan oleh Sotelo-Boyás dkk (2012).

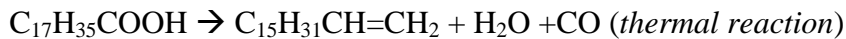
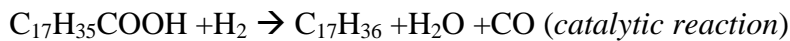
Mekanisme proses diawali dengan proses penjenuhan ikatan rangkap trigliserida. Selanjutnya terjadi proses reaksi pemotongan ikatan yang mengarah ke pembentukan produk antara *diglycerides*, *monoglycerides*, asam karboksilat dan *wax*. Produk antara tersebut akhirnya ditransformasi menjadi hidrokarbon dengan 3 (tiga) cara yaitu: dekarboksilasi, dekarbonilasi, hidrideoksigenasi. Produk samping proses *hydrocracking* ini adalah CO, CO₂ dan H₂O. Adapun

uraian lengkap reaksi utama *hydrocracking* minyak nabati adalah sebagai berikut (Rosyadi dkk, 2012) :

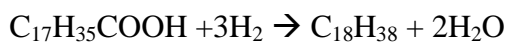
1. Reaksi dekarboksilasi, reaksi ini bertanggung jawab pada proses pembentukan CO₂.



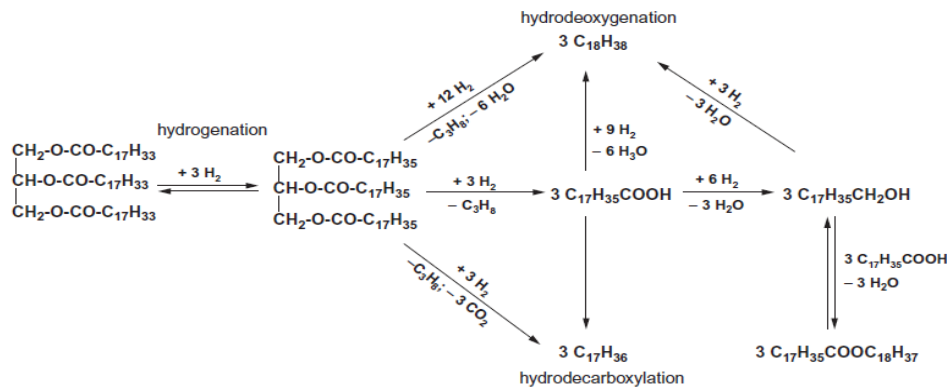
2. Reaksi dekarbonilasi, reaksi-reaksi ini menghasilkan hidrokarbon utama dengan bilangan karbon yang ganjil. Sebagai *byproduct* adalah H₂O dan CO



3. Reaksi reduksi (hidrodeoksigenasi), Tidak seperti reaksi dekarbonilasi, reduksi minyak nabati akan menghasilkan hidrokarbon utama dengan bilangan karbon yang genap dan air.



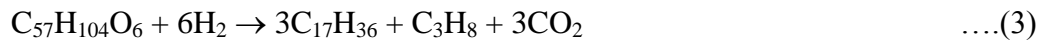
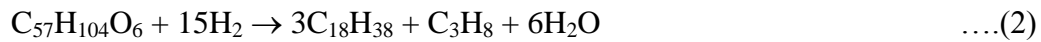
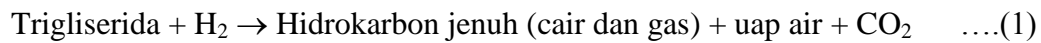
Teixeira da Silva dkk (2013) juga menggambarkan skema mekanisme konversi trigliserida menjadi hidrokarbon pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Skema reaksi untuk konversi trigliserida menjadi hidrokarbon, (Teixeira da Silva dkk, 2013)

Secara umum total reaksi hidroproses minyak nabati dirumuskan seperti persamaan 1. Berdasarkan Gambar 2.5 dan persamaan 1, jelas bahwa ada 2 proses yang terjadi yaitu hidrogenasi ikatan karbon tidak jenuh dan penghilangan oksigen dalam bentuk uap air dan gas CO₂. Reaksi triolein yang mungkin terjadi dalam hidroproses ini adalah hidrodeoksigenasi (persamaan 2) dan hidrodekarboksilasi (persamaan 3). Melalui reaksi hidrodekarboksilasi, Sandstede dkk (2014) berhasil mendapatkan konversi 94,5% minyak nabati menjadi hidrokarbon cair dengan menggunakan katalis NiMo/alumina. Rute

hidrodekarboksilasi dapat menghemat penggunaan gas hidrogen yang merupakan faktor penting dalam ekonomi proses.



Chen dkk (2016) melaporkan bahwa dekarboksilasi atau dekarbonilasi merupakan reaksi yang sensitif terhadap temperatur karena kedua reaksi ini adalah reaksi endotermis sehingga membutuhkan temperatur yang lebih tinggi. Sedangkan hidrodeoksigenasi merupakan reaksi eksotermis. Tekanan hidrogen yang tinggi tidak begitu menguntungkan bagi reaksi hydrocracking ini karena produk samping reaksi ini adalah CO_2 dan CO yang dihasilkan reaksi dekarboksilasi atau dekarbonilasi dan H_2O dihasilkan dari reaksi hidrodeoksigenasi. Tabel 2.7 menunjukkan karakteristik ketiga reaksi tersebut. Hal ini juga bersesuaian dengan yang ditemukan oleh Chen dkk (2016) bahwa *hydrotreatmen* FAMES melalui dekarboksilasi atau dekarbonilasi berlangsung pada temperatur optimum 280 °C dan tekanan hidrogen 0.8 MPa.

Tabel 2.7. Reaksi deoksigenasi asam lemak selama hydrocracking

Liquid phase reactions				ΔG_{573} (kJ/mol)	ΔH_{573} (kJ/mol)
I.	Decarboxylation :	R-COOH	\rightarrow R-H+ CO_2 (g)	-83.5	9.2
II.	Decarbonylation :	R-COOH	\rightarrow R'-H+ CO (g)+ H_2O (l)	-17.0	179.1
		R-COOH+ H_2 (g)	\rightarrow R-H+ CO (g)+ H_2O (l)	-67.6	48.1
III.	Hydrodeoxygenation : (HDO)	R-COOH	\rightarrow R- CH_3 +2 H_2O (l)	-86.1	-115.0
R=saturated alkyl group, R'=unsaturated alkyl group					

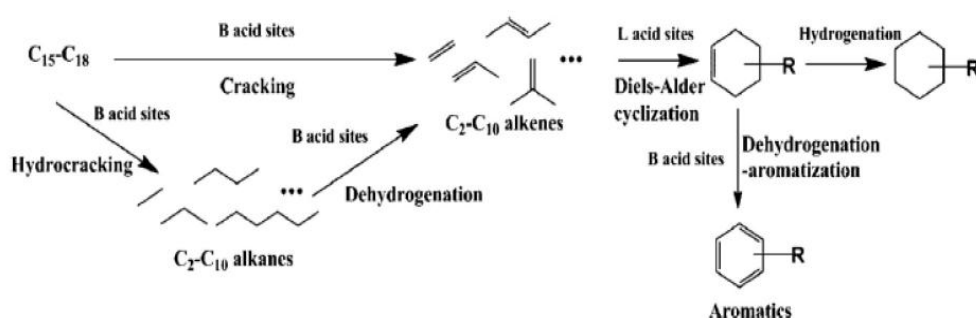
Sumber : Chen dkk, 2016

Mekanisme reaksi perengkahan katalitik

Reaksi perengkahan katalitik berjalan melalui pembentukan senyawa-antara ion karbonium (R^+) yang dihasilkan dengan penarikan ion hidrida (H^-) dari molekul umpan oleh inti aktif asam Lewis katalis atau pemberian proton (H^+) oleh inti aktif asam Bronsted katalis ke olefin. Ion karbonium dapat pecah pada posisi beta dan terbentuk olefin dan ion karbonium rendah, dan juga berisomerisasi atau transfer hidrogen (Nasution dkk, 2010).

Beberapa hasil penelusuran literatur yang membahas tentang mekanisme reaksi hydrocracking minyak nabati yang memungkinkan terjadi pada berbagai tipe katalis menunjukkan secara keseluruhan terbentuknya senyawa paraffin (n- dan iso-), cycloparaffin, aromatik dan olefin serta oxygenated compounds (asam karboksilat, alkohol, aldehid, keton dan ester).

Menurut Chen dkk (2015), mekanisme reaksi pembentukan aromatik diawali dengan proses deoksigenasi asam lemak menghasilkan senyawa paraffin (alkana) dengan mengikuti rute umum reaksi hydrocracking (dekarboksilasi/dekarbonilasi dan hidrodeoksigenasi). Senyawa alkana dengan rantai atom C₁₅-C₁₈ mengalami hydrocracking menjadi alkana (C₂-C₁₀) dan sebagiannya tercracking menjadi alkena (C₂-C₁₀) yang terjadi pada Brounsted acid site. Adanya olefin dan Lewis acid site akan memungkinkan terjadinya reaksi siklisasi membentuk intermediet yang selanjutnya akan mengalami dehidrogenasi pada Brounsted acid site membentuk senyawa aromatik. Intermediet ini juga mengalami hidrogenasi membentuk senyawa siklik. Gambar 2.6 menunjukkan rute mekanisme pembentukan aromatik yang dijelaskan diatas.



Gambar 2.6 Rute pembentukan aromatik (Chen dkk, 2015)

2.3 Katalis Hydrocracking Minyak Nabati

Reaksi hydrocracking berkatalis merupakan salah satu metode pemutusan rantai panjang hidrokarbon (selain *termal cracking* dan *catalytic termal*) mejadi rantai pendek yang terjadi dengan keberadaan katalis bifungsional dan tekanan hidrogen. Proses hydrocracking ini mengkonsumsi sedikit energi termal dan adanya gas hidrogen mampu meminimalkan pembentukan coke sehingga memperlambat deaktivasi katalis oleh *pore blockage* (Sotelo-Boyás dkk, 2012).

Penggunaan zeolit yang mempunyai *strong acidity* telah diaplikasi pada beberapa studi tentang proses hydrocracking dan *hydroisomerization* minyak nabati (trigliserida) menjadi *gasoline range hydrocarbons*.

Sotelo-Boyás dkk (2012) melaporkan bahwa Charusiri dkk (2006) telah mempelajari konversi katalitik minyak nabati bekas (*waste cooking vegetable oil*) pada temperatur 380 – 430 °C dan tekanan hidrogen 1-2 MPa, waktu reaksi 45 – 90 menit dengan menggunakan zeolit tipe HZSM-5, zirconia tersulfidisasi dan katalis hibrid HZSM-5/zirconia tersulfidisasi. Hasilnya menunjukkan konversi tertinggi menjadi gasolin dengan menggunakan katalis hibrid untuk yield mencapai 26.57 wt% pada 430 °C. Charusiri dkk (2005) menemukan bahwa waktu reaksi 90 menit mampu menghasilkan light gases dan aromatik pada tekanan hidrogen antara 10 dan 30 bar dengan menggunakan 70 cm³ *batch micro-reactor*, range suhu of 400 - 430 °C dan katalis *sulfated zirconia*. Konversi maksimum gasoline tercapai pada 10 bar.

Katalis heterogen konvensional yang digunakan dalam proses hydrocracking pada proses pengolahan minyak bumi adalah *bi-functional catalyst*, yaitu mempunyai dua fungsi, yaitu *hydrogenation function* dan *acidic function*. Padatan berpori sebagai support/pengemban (seperti alumina, silika-alumina, kristalin zeolit, amorphous) digunakan sebagai penyedia acidic function pada katalis. Ukuran pori yang relatif besar (>7 Amstrong) diperlukan agar molekul reaktan (berupa senyawa aromatik polisiklik) dapat mencapai struktur internal pori katalis, yaitu tempat terjadinya reaksi cracking. Ukuran pori dan sisi asam yang sesuai pada zeolit akan menghasilkan reaksi yang diinginkan dengan tetap meminimalkan laju pembentukan coke. Adapun logam transisi (Cr, Mo, W, Co dan Ni) atau kombinasi logam (NiMo, CoNi, NiW, CoNiMo, dan NiWTi) atau dalam kondisi tertentu palladium atau platinum, digunakan sebagai penyedia hydrogenation function. Sandstede dkk (2014) melaporkan bahwa distribusi logam yang baik pada material support dapat dilakukan dengan menggunakan larutan garam logam melalui proses *soaking*, *wetting*, *drying* dan reduksi menjadi logam.

Seperti yang juga telah dijelaskan pada US 2014/8372772 B2 hydrocracking dilaksanakan dengan keberadaan katalis yang mengandung tiga

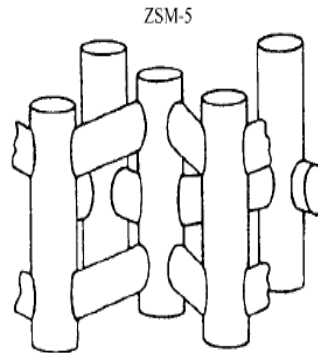
komponen yaitu logam (*hydrogenation function*), satu atau lebih komponen berpori (material makropori sebagai support) dan zeolit kristalin yang melapisi dinding material makropori sebagai *acidic function*. *Caly*, SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 atau ZrO_2 dapat digunakan sebagai *binding agent* (Stockwell D M. *et al*, 2013) dan menurut US 2014/0058182 A1 (Sandstede dkk, 2014), material ini harus stabil secara termal khususnya pada temperatur reaksi berkatalis (350– 450) °C dan 10-50 bar, seperti polimer yang mengandung *fluorine*, *polytetrafluorethylene*. Stabilitas termal zeolit tergantung pada kandungan aluminium. Ikatan Al-O lebih lemah dibandingkan Si-O (karena jarak Al-O lebih besar daripada Si-O). Dealuminasi sangat penting dalam mengontrol rasio Si/Al sebagai penentu kekuatan dan konsentrasi acidic site pada zeolit. Oleh karena itu, dalam rangka usaha untuk meningkatkan aktivitas, selektivitas dan stabilitas katalis, maka sistem katalis yang dipersiapkan harus mempunyai sifat-sifat yang mampu meningkatkan *acid site strength*, meningkatkan *metal site strength*, mengurangi *acid site concentration*, *metal-acid balance* yang sesuai, struktur pori yang sesuai dan initial metal dispersion yang tinggi.

HZSM-5 merupakan tipe zeolit yang mempunyai *acidic sites* yang kuat sehingga pada temperatur yang tinggi bersifat superacid dan mampu melakukan protonasi terhadap paraffin. Zeolit tipe ini juga mampu menkonversi paraffin dalam campuran yang mempunyai bilangan oktan rendah, sehingga HZSM-5 didesain untuk memberikan produk yang mempunyai bilangan oktan tinggi. Struktur pori zeolit sangat mempengaruhi laju akumulasi coke dan ZSM-5 kebal terhadap pembentukan coke karena steric constrain pada fasa transisi (Gates dkk, 1992).

2.4 Zeolit ZSM-5

ZSM-5(MFI: Mordenite Framework Inverted) adalah zeolit mikropori berbentuk tiga dimensi, terdiri dari aluminium, silikon dan oksigen sebagai pembentuk struktur yang utama. Struktur zeolit biasanya disebut sebagai tetrahedral, Hal ini karena zeolit memiliki 4 buah atom yang saling berikatan. Tetrahedral ini kemudian berhubungan dengan yang lain disetiap sudutnya. Sehingga akan didapat stuktur zeolit yang mengandung saluran pori atau rongga

yang saling terhubung dan dapat ditempati oleh kation-kation dan molekul air. Ukuran diameter rongga biasanya antara 3 dan 10 Å. Secara empirik zeolit dapat dinyatakan dengan rumus molekul $M_x/n(AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot mH_2O$ dengan M adalah kation penetral yang bervalensi n dan suku yang berada di dalam kurung adalah rumus molekul dari kerangka zeolit. Gambar 2.7 memperlihatkan struktur saluran yang ada pada ZSM-5.



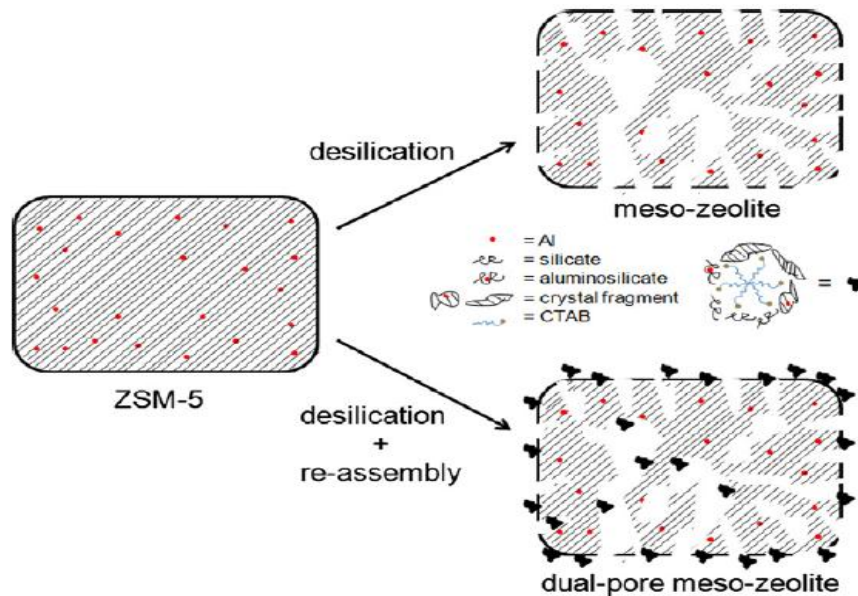
Gambar 2.7 Struktur saluran dalam ZSM-5 (Xu dkk, 2007)

2.5 Kajian Mekanisme Desilikasi

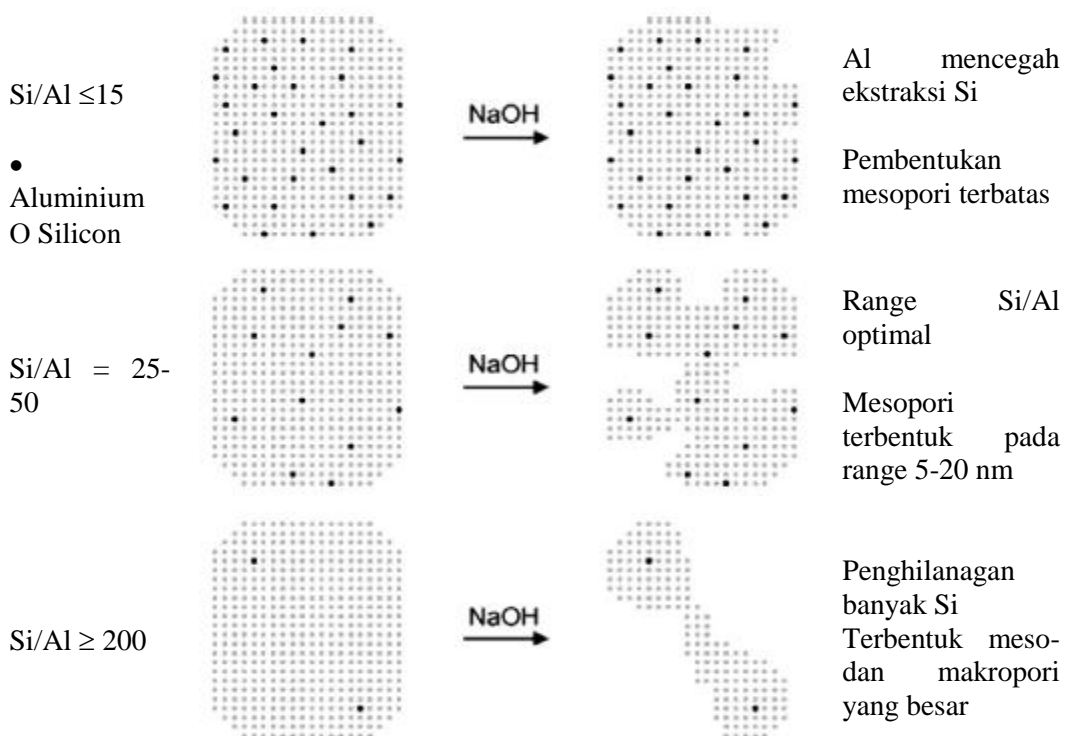
Desilikasi digunakan sebagai metode untuk mengubah pori struktur HZSM-5 menjadi struktur hierarki (*hierarchical pore structure*) melalui proses pencucian dengan larutan alkali (*alkali treatment*) yaitu larutan NaOH. Menurut Yoo dkk (2012), selama desilikasi zat terlarut mengandung *silicates*, *aluminosilicates*, dan fragment kristal ZSM-5 (Gambar 2.8). Setelah proses desilikasi, HZSM-5 diharapkan mempunyai struktur mesopori selain struktur mikropori.

Umumnya kerangka zeolit mengandung silikon lebih banyak dibandingkan dengan aluminium dan ini lebih mudah untuk membuat jaringan interkoneksi mikro dan meso selama penghilangan silikon berlangsung. Dalam konteks ini, Groen dkk (2004) menunjukkan pembentukan mesopori untuk jenis zeolit tipe MFI menggunakan proses desilikasi didalam medium alkali (Gambar 2.9). Rasio Si/Al yang optimal pada kisaran 20-50 menghasilkan kisaran pori sebesar 5-20 nm. Pada rasio $Si/Al \leq 15$, pembentukan pori menjadi terbatas dan hampir tidak adanya mesopori yang diciptakan karena atom Al akan mencegah ekstraksi atom

Si. Sedangkan rasio $\text{Si}/\text{Al} \geq 200$ terlalu banyak Si yang hilang dan menyebabkan ukuran pori menjadi besar (meso-makropori).



Gambar 2.8 Gambaran skematik yang menunjukkan preparasi material meso-zeolit dengan desilikasi (atas kanan) dan desilikasi/re-assembly processes (bawah kanan) [Yoo dkk, 2012]



Gambar 2.9. Ilustrasi rasio Si/Al terhadap desilikasi MFI zeolite dengan treatment NaOH dan mekanisme pembentukan pori (Groen dkk, 2004)

2.6 Preparasi Sistem Katalis Co-Ni/HZSM-5

Bentuk logam dapat diperoleh dari reduksi garam dibawah kondisi hidrogenasi dan menurut Sandstede dkk (2014), komponen logam dapat dipersiapkan dengan cara mencampur material support dengan larutan garam logam dalam jumlah excess pada kondisi tertentu atau membasahi material support dengan volum yang bersesuaian dengan volum pori support dan dilanjutkan dengan proses reduksi dari ion logam menjadi logam. Nikel nitrat, kobal nitrat dan ammonium molybdate merupakan contoh larutan garam logam. Komponen logam yang terdiri dari 2 atau lebih dapat menggabungkan metode impregnasi sebelumnya dengan *successive impregnation*. Haber dkk (1995) telah menjelaskan cara tersebut yaitu adanya proses pengeringan (seringkali kalsinasi) yang memisahkan tahap impregnasi komponen pertama dengan tahap impregnasi komponen kedua pada material support.

Wang dkk (2013) berhasil memperoleh sistem katalis Co(20%)-Ni(3%)/HZSM-5 dengan menggunakan metode impregnasi pencampuran zeolit HZSM-5 ke dalam larutan garam excee pada kondisi tertentu. Setelah diakhiri dengan proses kalsinasi dan reduksi untuk proses pengembangan logam pertama (Co) pada HZSM-5, selanjutnya diikuti dengan proses impregnasi larutan garam logam nikel pada katalis Co/HZSM-5 sehingga diperoleh katalis Co-Ni/HZSM-5. Katalis berbasis Co mengalami dua tipe tahap selama proses reduksi dalam aliran H_2 berdasarkan profil TPR- H_2 (Wang dkk, 2013), yaitu perubahan Co_3O_4 menjadi CoO pada 300 °C dan dilanjutkan dengan CoO menjadi Co pada 430 °C. Sedangkan suhu reduksi NiO menjadi Ni adalah 375 °C. Menurut Gonzalez dkk (2009) dalam Wang dkk (2013), suhu reduksi Co_3O_4 pada 310 °C dan suhu reduksi CoO pada 440 °C dapat menghasilkan interaksi lebih kuat antara partikel komponen aktif dan material support. Preparasi nikel yang terdispersi pada ZSM-5 telah dilakukan oleh Vitale, dkk (2013) yakni dengan meningkatnya jumlah nikel, sifat-sifat tekstural dimodifikasi dan luas volume mikropori lebih rendah, mesopori meningkat dan jumlah *acidic site* berkurang.

2.7 Studi Penelitian Sebelumnya

Berdasarkan hasil studi pustaka yang telah dilakukan, telah diperoleh beberapa informasi tentang penelitian teknologi memodifikasi sistem katalis zeolit agar mempunyai sifat yang dimiliki material mesopori/makropori (laju difusi cepat dan mudahnya aksesibilitas molekul reaktan) dan zeolit mikropori (sifat asam kuat dan stabilitas hidrotermal yang tinggi) untuk meningkatkan performa masing-masing komponen pada sistem katalis, yang dikenal sebagai hierarchical mesoporous zeolit. Reaksi berkatalis yang melibatkan zeolit akan berkaitan dengan struktur pori (porositas) dan kekuatan *acidic sites* (*Brønsted Acidity*). Oleh karena itu, karakterisasi sistem katalis zeolit merupakan hal penting dalam mengkaji performa katalis tersebut dalam proses hydrocracking.

Menurut Zhu dkk (2013), usaha terbesar telah dilakukan untuk membuat hierarchical mesoporous zeolit meskipun dengan mensintesis nanosized zeolit juga dapat memberikan situs aktif pada katalis jika dibandingkan dengan zeolit konvensional untuk diaplikasikan pada pengolahan minyak bumi dan gas. Liu dkk (2013) juga melaporkan bahwa Kubicka dkk (2010) menggunakan katalis NiMo atau CoMo yang disulfidisasi diatas alumina sebagai support pada proses hydrocracking. Hal ini dilakukan oleh Bezergianni dkk (2009) untuk mempertahankan katalis dalam bentuk aktif yaitu dengan menambahkan H₂S atau dimethyl disulfide. Meskipun demikian, menurut Liu dkk (2013), Ni-HPW/Al₂O₃ mempunyai aktivitas hampir sama dengan NiW/Al₂O₃ yang disulfidisasi. Ini menunjukkan adanya peluang model katalis yang dipreparasi dengan penambahan *heteropolyacid* tanpa harus melalui tahap penambahan agen sulfida yang dapat menimbulkan residu sulfur dalam produk, emisi H₂S dan masalah korosi. Katalis NiW/Al₂O₃ yang disulfidisasi mempunyai aktivitas legliconan lebih tinggi karena sulfur meningkatkan keasaman katalis yang dapat mempromosikan fungsi cracking pada katalis, seperti yang dilaporkan Liu dkk (2013).

Dealuminasi zeolit merupakan satu dari cara yang baik untuk mengendalikan acidity katalis dan aktivitas, stabilitas dan selektivitas, dengan cara memodifikasi rasio Si/Al *framework*. *Hydrothermal steaming*, metode yang paling umum digunakan untuk mengatur rasio Si/Al *framework*, menggantikan

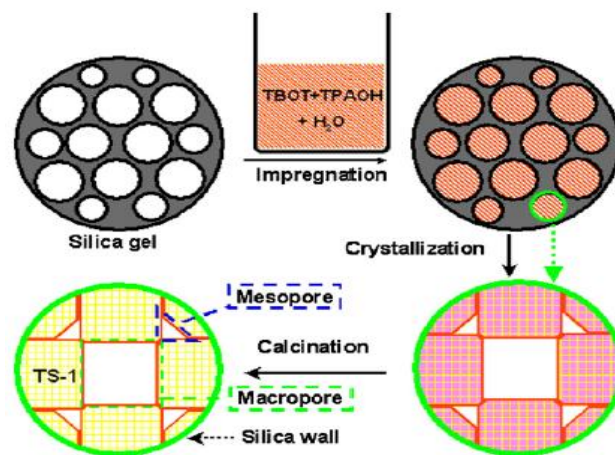
Al(IV) framework dengan silikon. Bagian dari struktur yang menyediakan silikon untuk substitusi ini dihancurkan, membentuk mesopori sebagian yang diisi dengan amorphous.

Zhu dkk (2013), Peres Ramirez dkk (2008) dan Chal dkk (2011) dapat mempersiapkan mesoporous zeolit untuk *oil refining* dengan membuat mesopori kedalam kristal zeolit dan menurut Holm dkk (2011), cara tersebut dapat mengkombinasikan keuntungan material mesostruktur (difusi dan aksesibilitas untuk molekul reaktan cepat) dan microporous zeolit (acidity kuat dan stabilitas hydrothermal tinggi) untuk meningkatkan performa katalis dalam reaksi katalitik. *Post-synthesis treatments dan templating strategies*, menurut Zhu dkk (2013) merupakan metode membuat mesopori ke dalam kristal zeolit.

Stockwell dkk (2013) dapat membuat zeolit Y dalam matriks makropori untuk proses hydrocracking minyak bumi. Komponen hidrogenasi-dehidrogenasi diperoleh dari logam atau kombinasi beberapa logam. Logam mulia dari golongan VIIIB khususnya palladium, platinum atau logam dari golongan IVB, VIB dan VIIIB khususnya chromium, molybdenum, tungsten, cobalt, dan nikel. Kombinasi juga disukai yaitu nikel-molybdenum, cobalt-nikel, nikel-tungsten, cobalt-nikel-molybdenum dan nikel-tungsten-titanium.

Preparasi nikel yang terdispersi pada ZSM-5 telah dilakukan oleh Vitale dkk (2013) yakni dengan meningkatnya jumlah nikel, sifat-sifat tekstural dimodifikasi dan luas volume mikropori lebih rendah, mesopori meningkat dan jumlah *acidic site* berkurang. Preparasi titania yang terikat pada zeolit telah dijelaskan juga oleh Timken dkk (1995).

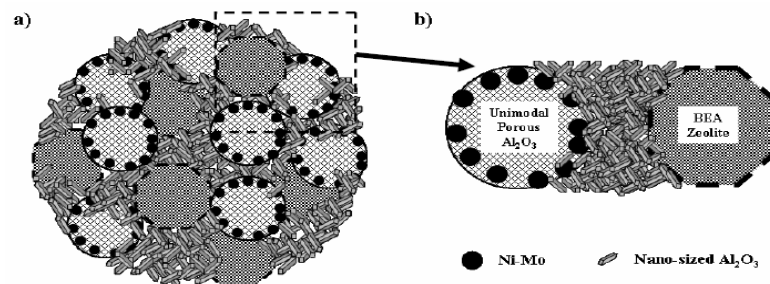
Zhang dkk (2011) telah berhasil membuat support katalis berbentuk hierarchical pore structure (*trimodal pore structure*), yang disintesis secara hidrotermal dengan membuat nanopartikel titanium silicate-1 yang berada dalam sistem makropori dari silika gel dan dilanjutkan mendispersikan logam Co didalamnya, untuk mengkonversi CO menjadi CH₄. Model katalis tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.10.



Gambar 2.10 Ilustrasi skematik dari pembentukan trimodal pore catalyst support (TPCS) dengan hierarchical pore structure yang terdiri dari mikropori intrinsik titanium silikat-1, mesopori interkristalin dan makropori residual matrik silika (Data diperoleh dari Zhang dkk, 2011)

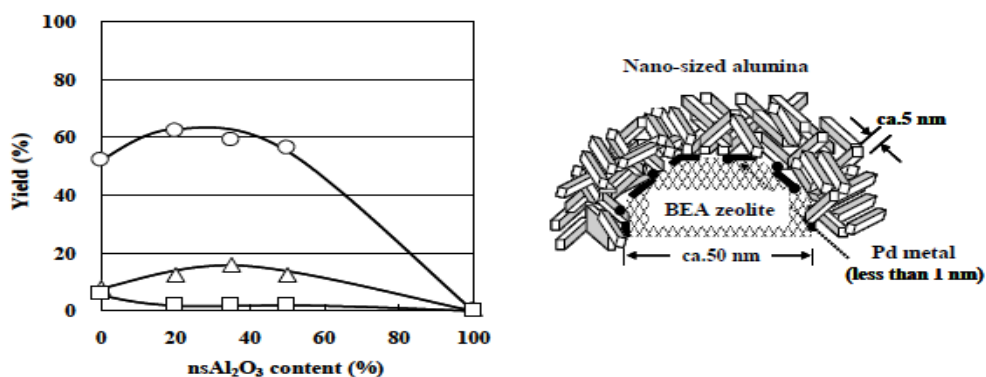
Youming dkk (2011) telah mempelajari hierarchical mesoporous Zn/ZSM-5 zeolite catalyst yang dipersiapkan dengan treatment NaOH dan impregnasi Zn dan diaplikasi untuk menkonversi metanol menjadi gasoline (MTG). Kobal yang diembankan pada hierarchical H-ZSM-5 untuk sintesis gasolin dari syngas telah dilakukan oleh Sartipi dkk (2013) yang mampu mengkonversi syngas menjadi gasolin.

Peran katalis *nanosized (ns) oxides* yang tersusun pada zeolit untuk hydrocracking, catalytic cracking dan reforming telah dijelaskan oleh Kimura dkk (2011) yakni nano katalis yang mengandung *mild acidic species* pada boundary antara nanosized alumina dan zeolit (USY, BEA, MFI dan lain) efektif untuk produksi isoparaffin melalui hydrocracking dan reforming naphta menjadi isoparaffin (khusus reaksi yang melibatkan molekul besar yang dikontrol dibawah batasan steric). Gambar 2.11 menunjukkan skema katalis hibrid tiga komponen ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ns- Al_2O_3 , and dealuminated BEA zeolite) yang mempunyai performa konversi dan iso-selektiviti tinggi untuk menghasilkan isoparaffin dari fraksi gasolin karena adanya kerjasama antara $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dengan komposit ns oxide – nanozeolit. Contoh lainnya adalah nanosized oksida – zeolit USY.



Gambar 2.11 Katalis hibrid tiga komponen [Metal/(γ - Al_2O_3)]- nsAl_2O_3 -H-BEA zeolite untuk hydrocracking dengan menggunakan Electron Probe Micro Analyzer (EPMA), a. komponen dalam katalis, b model katalis sederhana (Data diperoleh dari Kimura dkk, 2011)

Kimura dkk (2011) melaporkan bahwa $\text{ns-Al}_2\text{O}_3$ dalam katalis tidak hanya melindungi zeolit dari temperatur tinggi dan membuat bentuk zeolitnya menjadi lebih kuat secara mekanik tetapi juga membentuk kembali keasaman permukaan zeolit untuk isomerisasi tanpa cracking, seperti Gambar 2.12.



Gambar 2.12 Pengaruh kandungan $\text{ns Al}_2\text{O}_3$ dalam katalis terhadap yield produk dan model sistem katalis yang dioptimasi (Temperatur reaksi : 300 °C; LHSV : 3,8 jam⁻¹; Tekanan 0,12 Mpa; rasio molar $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{H}_2 = 1:15$; katalis : 1 %wt Pd/ $\text{ns Al}_2\text{O}_3$ /BEA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$), o = isoparaffin bercabang satu, Δ = isoparaffin bercabang banyak, □ = dicracking. (Data diperoleh dari Kimura dkk, 2011)

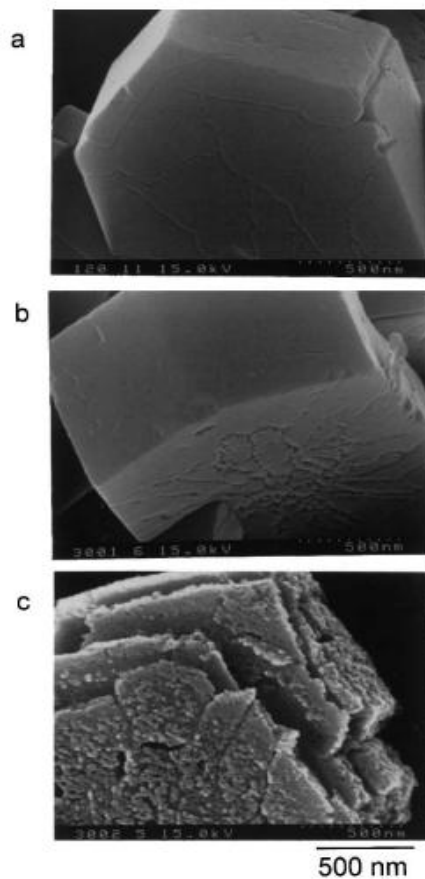
Karakterisasi dan uji katalitik model katalis titanium yang terdispersi pada zeolit USY telah dilakukan Wang dkk (2001) terhadap n-heptan yakni diperoleh penambahan sisi asam kuat Bronsted yang dihasilkan dari interaksi titanium dengan gugus hidroksil pada zeolit. Sifat katalis ini akan mendorong peningkatan aktivitas dan selektivitas dalam proses konversi hidrokarbon. Metode preparasi katalis yang digunakan Wang dkk (2001) adalah impregnasi yang menghasilkan sistem katalis TiO_2/HUSY , $\text{TiO}_2/\text{NH}_4\text{USY}$, dan metode post-synthesis untuk preparasi katalis Ti-USY.

Catalytic Cracking dengan metode Design Of Experiment (DOE) dengan *factorial design* 2⁴ yang dikombinasikan dengan Response Surface Methodology (RSM) telah dilakukan Twaiq dkk (2001) terhadap minyak sawit dengan menggunakan katalis HZSM-5, dan ultrastable Y (USY) yakni diperoleh nilai yield optimum gasolin 28,1%wt pada WHSV 1,75 jam⁻¹ dan 350 °C untuk performa katalis HZSM-5 dengan konversi 91,3%wt dan nilai yield optimum gasolin 16,9%wt pada WHSV 1 jam⁻¹ dan 450 °C untuk performa USY.

Preparasi H-ZSM-5 dilakukan melalui proses ion exchange dengan menggunakan larutan berair garam dari amonium sulfat, amonium klorida atau amonium nitrat dengan melepaskan gas NH₃ pada saat kalsinasi, seperti yang telah dilaporkan oleh Herman dkk (2014). Herman dkk (2014) juga melaporkan bahwa amonium karbonat tepat digunakan dalam skala industri karena pada proses recycle, hasil amonia dari kalsinasi dan CO₂ dapat kembali menghasilkan amonium karbonat. Beberapa penelitian tentang preparasi H-ZSM-5 lebih disukai menggunakan amonium nitrat (NH₄NO₃) yang akan digunakan pada proses ion exchange Na-ZSM-5 menjadi H-ZSM-5 (Zhang dkk, 2014; Fathi dkk, 2014; Sartipi dkk, 2013; Milina dkk., 2013; Sadowska dkk, 2013; Ates dkk, 2012)

Anion akan mempengaruhi larutan pH, dengan syarat anion dari asam kuat terlalu lemah untuk mempengaruhi larutan berair (misal Cl⁻ dan NO₃⁻) dan anion dari asam lemah, meskipun lemah, namun merupakan basa yang cukup kuat (saat sendiri) untuk mempengaruhi pH larutan hingga menjadi lebih basa.

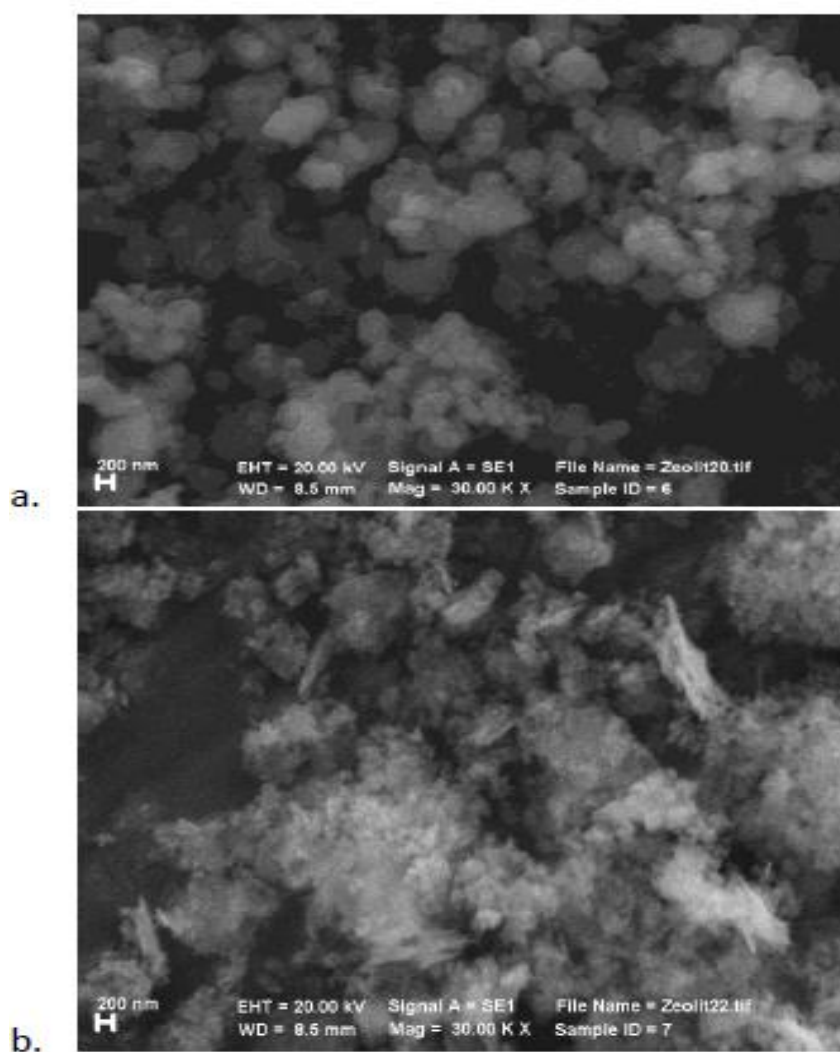
Menurut Ogura dkk (2001), Gambar 2.13 memperlihatkan beberapa retak muncul di permukaan partikel ZSM-5 setelah ditreatment selama 120 menit di dalam 0,1 M larutan NaOH. Celah-celah pada partikel ZSM-5 menjadi jauh lebih dalam setelah selama 300 menit dalam 0,1 M larutan NaOH. Perubahan morfologi ZSM-5 dalam larutan NaOH 0,2 M selama 300 menit sangat signifikan dibandingkan dengan morfologi ZSM-5 yang ditreatment dalam larutan NaOH 0,1 M.



Gambar 2.13 Gambar SEM dari ZSM-5 yang ditreatment dengan NaOH. Treatment diselenggarakan dalam 0.1 M larutan NaOH pada 338 K selama 120 min (a), 300 min (b), dan dalam 0.2 M pada 353 K selama 300 min (c) (Ogura dkk, 2001)

Preparasi mesoHZSM-5 melalui treatmen dengan 0,5 M larutan NaOH pada suhu 70 °C yang direfluks selama 1 jam dalam penangas minyak juga telah dilakukan oleh peneliti dengan rasio HZSM-5 dan larutan NaOH adalah (3/100) gram/cc. Hasil SEM yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 2.14.

Berdasarkan hasil EDX diperoleh data perubahan perbandingan Si/Al yang semakin berkurang setelah ditreatmen dengan NaOH. Rasio Si/Al ini dapat ditingkatkan kembali dengan menggunakan treatmen asam yaitu 0,5 M larutan HCl sehingga *acidity* meso-HZSM-5 dapat dipertahankan sama seperti kandungan HZSM-5 sebelum ditreatmen.

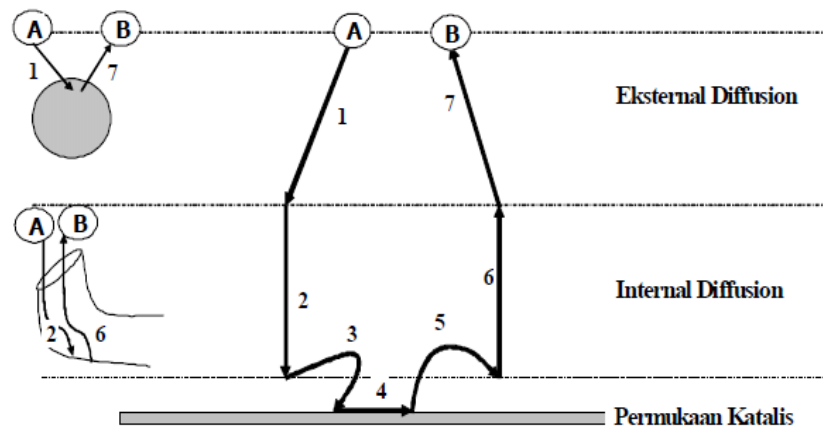


Gambar 2.14. a. morfologi HZSM-5 sebelum ditreatmen dengan NaOH, b. morfologi mesoHZSM-5 dengan NaOH (Lenny dkk, 2016, studi pendahuluan)

Pengembangan katalis Cu, Ni dan Zn HZSM-5 untuk minyak sawit juga telah berhasil membentuk biofuel dengan yiled tertinggi dibawah 50% (Roesyadi dkk, 2013). Pembuatan biofuel menggunakan katalis Pd-HZSM-5, Pt-HZSM-5 dan Au-HZSM-5 telah berhasil menghasilkan biofuel yang kaya biogasoline dan *biodiesel* dari minyak sawit dengan selektifitas tertinggi (Budianto, 2014). Proses sintesa HZSM-5 juga telah berhasil dilakukan Budianto dkk (2014) dengan hasil analisa XRD menunjukkan adanya puncak pada sudut 2θ sebesar 26,61 dengan persentase kristalinitas sebesar 8,12%.

2.8 Studi Kinetika Hydrocracking Minyak Nabati

Reaksi katalitik fase gas – padat akan terjadi bila sedikitnya satu atau seringkali semua reaktan harus bersinggungan dengan permukaan katalis melalui proses adsorpsi. Proses adsorpsi dapat terjadi secara fisika maupun kimia. Tahapan pada reaksi katalitik secara lengkap dapat dilihat pada Gambar 2.15.

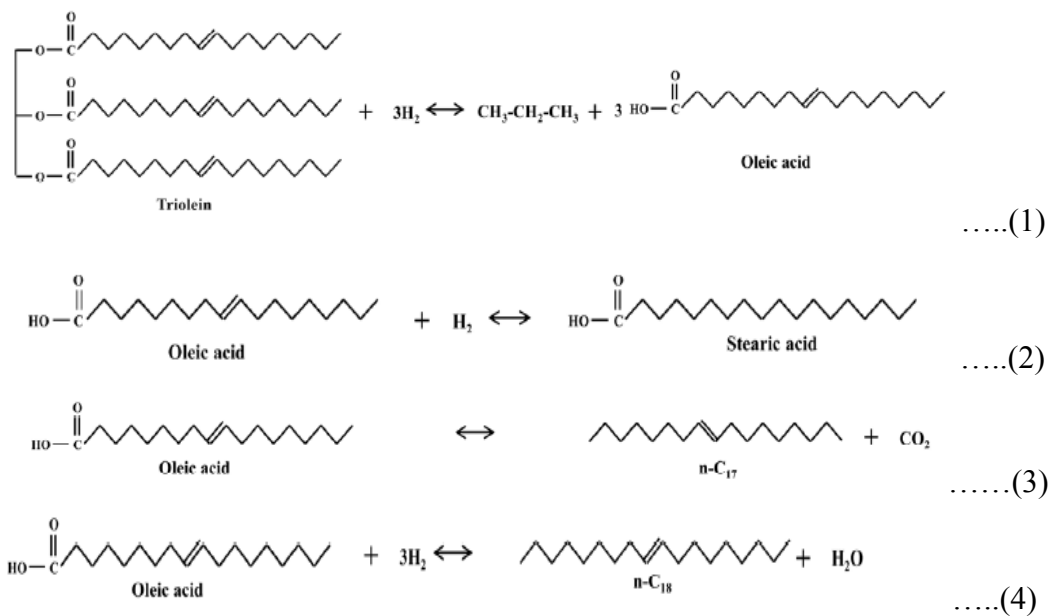


Gambar 2.15 Tahap reaksi katalitik (Fogler, 1999). Keterangan gambar :

1. *Transfer* reaktan dari bulk fluida ke bagian luar katalis (pellet),
2. Diffusi reaktan dalam pori katalis ke permukaan katalis,
3. Adsorpsi reaktan ke permukaan katalis,
4. Reaksi reaktan jadi produk pada permukaan katalis,
5. Desorpsi produk dari permukaan katalis,
6. Diffusi produk dalam pori katalis menuju permukaan pellet,
7. *Transfer* produk dari permukaan pellet ke bulk fluida

Sotelo-Boyás dkk (2012) melaporkan bahwa dalam proses yang dilakukan oleh Charusiri dkk (2005) terdapat tiga reaksi paralel yang dapat diamati yaitu *hydrogenation*, *hydrodeoxygenation* dan *decarboxylation* dari *carboxylic acids* seperti yang terlihat pada Gambar 2.16.

Twaiq dkk (2013) telah mempelajari kinetika katalitik cracking minyak sawit dengan katalis mesoporous silica Al-MCM-41 (5% Al) dalam reaktor autoclave batch pada range temperatur 573 – 673 °C. Studi kinetika ini dilakukan oleh Twaiq dkk (2013) untuk menentukan orde reaksi, energi aktivasi dan faktor preeksponensial dari persamaan Arrhenius dengan mengumpulkan data tekanan reaksi terhadap waktu reaksi. Selanjutnya menganalisa data untuk menentukan parameter reaksi dengan menggunakan persamaan model kinetika (persamaan 7) yang diperoleh dari pengolahan persamaan 1-6.



Gambar 2.16 Jalur reaksi selama hidroproses trigliserida, (1) pembentukan asam lemak, (2) hidrogenasi, (3) dekarboksilasi, (4) hidrideoksigenasi

Twaiq. dkk (2013) telah mempelajari kinetika katalitik cracking minyak sawit dengan katalis mesoporous silica Al-MCM-41 (5% Al) dalam reaktor autoclave batch pada range temperatur 573 – 673 °C. Studi kinetika ini dilakukan oleh Twaiq dkk (2013) untuk menentukan orde reaksi, energi aktivasi dan faktor preeksponensial dari persamaan Arrhenius dengan menggumpulkan data tekanan reaksi terhadap waktu reaksi. Selanjutnya menganalisa data untuk menentukan parameter reaksi dengan menggunakan persamaan model kinetika (persamaan 7) yang diperoleh dari pengolahan persamaan 1-6.

Persamaan design reaktor batch :

$$-r_A = dC_A/dt \quad , \text{ mol/(liter.menit)} \qquad \qquad \qquad \text{.....(1)}$$

Persamaan laju reaksi (asumsi mekanisme reaksi tidak dipertimbangkan) :

$$-r_A = k C_A^n \quad , (k : \text{konstanta laju reaksi, } n : \text{orde reaksi}) \qquad \qquad \qquad \text{.....(2)}$$

Konsentrasi dalam reaktor bervolume tetap :

$$C_A = C_{A0} (1 - x) \quad , (C_{A0} : \text{konsentrasi mula, } x : \text{konversi reaksi}) \qquad \qquad \qquad \text{.....(3)}$$

Dalam reaksi fase gas dan asumsi gas ideal, konsentrasi menjadi :

$$C_A = P/RT \qquad \qquad \qquad \text{.....(4)}$$

Substitusi persamaan (4) ke (2), diperoleh :

$$-r_A = k P^n / (RT)^n \quad \dots (5)$$

Bentuk differensial persamaan (4) menjadi :

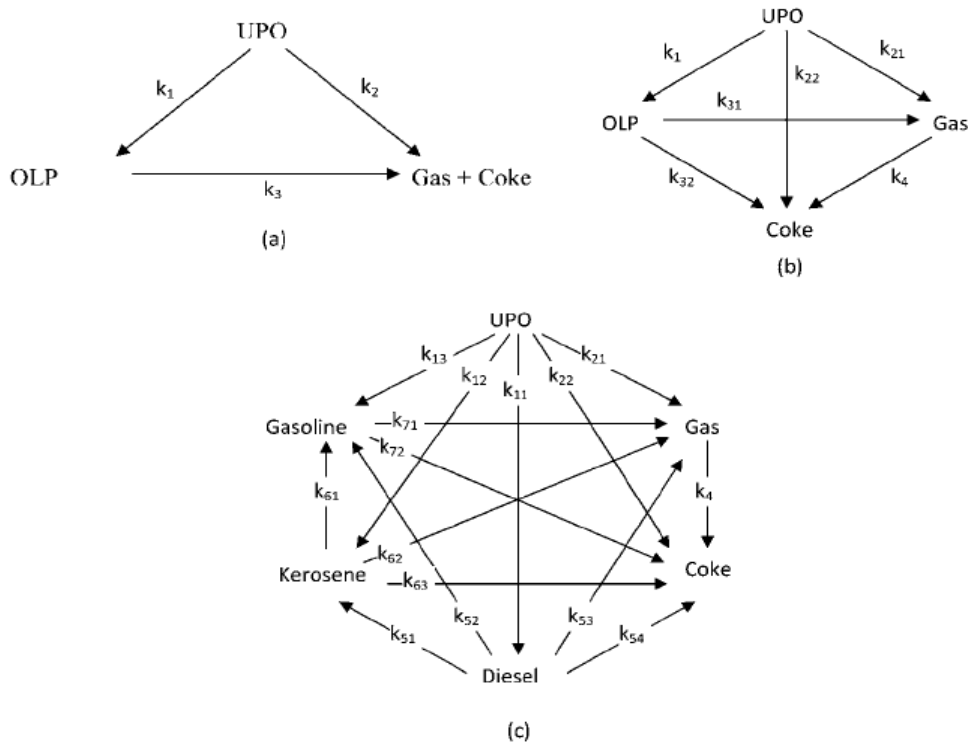
$$dC_A = dP/RT \quad \dots (6)$$

Substitusi persamaan (5) dan (6) ke persamaan (1), diperoleh persamaan (7)

$$dP/dt = k \cdot P^n \cdot R^{1-n} \cdot T^{1-n}$$

Tekanan reaksi diplot terhadap waktu reaksi dan diperoleh persamaan polynomial pangkat dua. Selanjutnya persamaan ini didifferensialkan untuk menghitung dP/dt , diperoleh grafik hubungan dP/dt vs waktu. Hasil data differensial diolah dengan *polymath 5.1 non-linear regression analyses* untuk menentukan nilai konstanta laju reaksi dan orde reaksi. Energi aktivasi dihitung dengan menggunakan persamaan Arrhenius (Twaiq dkk, 2013).

Kesulitan dalam menjelaskan kinetika pembentukan biofuel pada tingkat molekular dikarenakan berbagai macam komponen reaktan yang terlibat dan reaksi yang kompleks. Analisa kinetika cracking dapat disederhanakan dengan mengelompokkan produk dalam bentuk lumps. Lumps dibentuk dengan mengelompokkan komponen hidrokarbon yang dihasilkan menjadi beberapa kategori pseudo-components. Lumps ini digunakan untuk memodelkan perilaku kinetika campuran multikomponen dalam proses katalitik cracking. Taufiqurrahmi dkk (2011) melaporkan bahwa ada 3 model skema kinetika seperti pada Gambar 2.17. Model 3 lump terdiri dari produk gas, coke dan organic liquid products (OLP), dengan asumsi bahwa minyak nabati dapat secara langsung dikonversi menjadi produk-produk ini. Model 4 lump dibentuk dengan memisahkan produk gas dan coke yang awalnya bergabung pada model 3 lumps. Model 6 lump terdiri dari fraksi gasoline, diesel dan kerosene, produk gas, minyak yang digunakan, dan coke. Produk liquid cair dipisahkan berdasarkan range titik didih yaitu gasoline (333–393 K), kerosene (393–453 K) dan diesel (453–473 K). Konstanta laju reaksi pada model 3 lump (k_1 , k_2 , dan k_3) ditentukan dengan analisis regresi nonlinear dengan *least-square method* (Taufiqurrahmi dkk, 2011).



Gambar 2.17 Skema kinetika untuk (a) model 3 lump, (b) model 4 lump, dan (c) model 6 lump, dalam fraksi berat.

Yired dkk (2008) telah menentukan kinetika reaksi katalitik cracking minyak sawit dengan katalis MCM-41 pada rasio C/O dan Weight Hourly Space Velocity (WHSV). Model kinetika yang digunakan oleh Yired dkk (2008) adalah model 3 lump Weekman, yang mana melibatkan reaksi cracking paralel minyak sawit menjadi *Organic Liquid Product* (OLP) dan gas serta coke, dengan reaksi cracking seri OLP menjadi gas dan coke. Ooi dkk (2004) juga telah menggunakan strategi tahap model lump untuk menunjukkan kinetika katalitik cracking dari campuran asam lemak (FAM) dan minyak sawit yang digunakan (UPO) dengan katalis HZSM-5 dan MCM-41/ZSM-5 range temperatur 673-723 K dan *weight hourly space velocity* (WHSV) $2.5-4.5 \text{ h}^{-1}$ dalam *fixed-bed microreactor*.

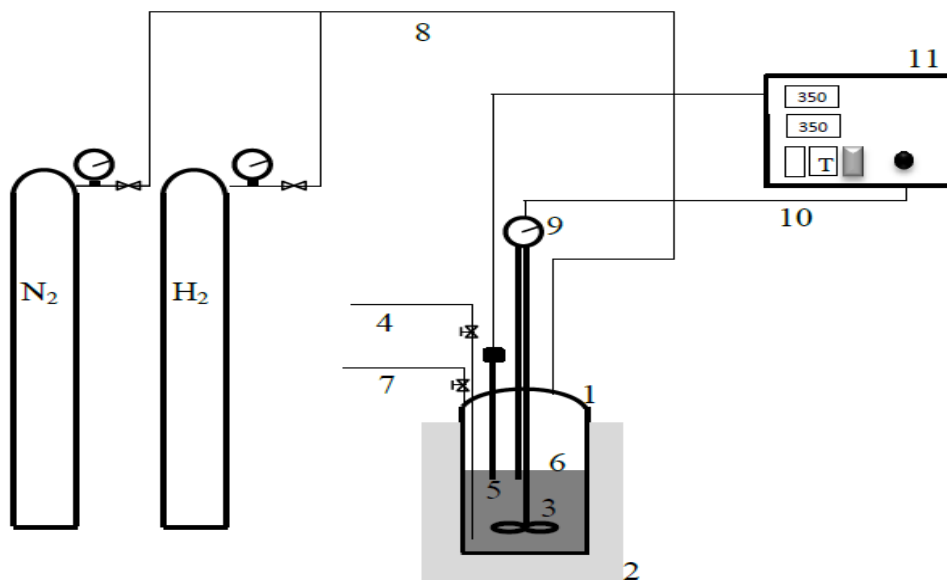
BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Bahan dan Peralatan

Bahan-bahan yang digunakan adalah minyak nabati (minyak bintaro, minyak kemiri sunan, minyak biji karet), Zeolite ZSM-5-amonium (luas permukaan $400 \text{ m}^2/\text{gr}$ dan kandungan Na_2O 0,05%wt) diperoleh dari Zeolyst International (CBV 8014); sedangkan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ diperoleh dari Merck.

Peralatan yang digunakan : seperangkat peralatan furnace untuk kalsinasi katalis, seperangkat peralatan uji aktivitas katalis pada proses hidrocracking yang dilakukan dalam reaktor batch berpengaduk (Model 4563 *Parr Instrument Company*, ukuran 600 ml) (Gambar 3.1), oven Fischer, hotplate berpengaduk, filtrasi vakum (terdiri dari : corong buchner, flask vacuum, pompa vacuum), dan alat-alat gelas.



Gambar 3.1 Rangkaian Peralatan Proses Hydrocracking, terdiri dari : 1. Reaktor, 2. *Heater*, 3. Pengaduk, 4. Tube sampling cairan, 5. *Thermocouple*, 6. Minyak Nabati, 7. Tube gas outlet, 8. Tube reaktor gas N_2/H_2 , 9. Indikator tekanan reaktor, 10. Kontrol pengadukan, 11. Panel kontrol *heater*-reaktor

3.2 Prosedur Penelitian

Untuk melihat pengaruh *hierarchical pore structure* terhadap kinerja katalis pada reaksi hydrocracking minyak nabati, penelitian ini terlebih dahulu akan menggunakan penyangga HZSM-5 mikropori dalam sistem katalis Co-Ni/HZSM-5. Selanjutnya kinerja katalis Co-Ni/HZSM-5mesopori akan diujikan pada proses tersebut.

3.2.1 Preparasi katalis Co-Ni berbasis hierarchical HZSM-5

Preparasi Katalis Mesoporous H-ZSM-5

ZSM-5 yang digunakan pada studi mempunyai rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ yang disuplai dari Zeolyst International dalam bentuk $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$. Prosedur perlakuan basa dan asam sesuai dengan yang dilakukan oleh Ogura dkk (2001) dan Sartipi dkk (2013). Zeolit yang mengalami perlakuan basa, asam dan dilanjutkan dengan proses ion exchange ini diberi nama H-ZSM-5 mesopori. Berikut nama sampel dan perlakuan yang akan dipersiapkan :

Nama Sampel	Perlakuan sampel
HZSM-5meso/0,05ab	Desilikasi dengan larutan NaOH 0,05M dan dilanjutkan treatment dengan HCl 0,05M
HZSM-5meso/0,1ab	Desilikasi dengan larutan NaOH 0,1M dan dilanjutkan treatment dengan HCl 0,1M
HZSM-5meso/0,2ab	Desilikasi dengan larutan NaOH 0, 2 M dan dilanjutkan treatment dengan HCl 0,2M

Katalis H-ZSM-5 mesopori dipersiapkan dengan menggunakan *post synthesic modification*, yaitu perlakuan dengan variasi konsentrasi larutan NaOH melalui proses desilikasi dan diikuti dengan perlakuan variasi konsentrasi HCl untuk tetap mempertahankan nilai rasio Si/Al sama dengan mikropori H-ZSM-5. Prosedur preparasi katalis HZSM-5meso diawali dengan membuat larutan NaOH) dengan variasi konsentrasi. Selanjutnya HZSM-5 dan larutan NaOH (rasio larutan basa dan HZSM-5 = $33,3 \text{ cm}^3/\text{gr}$) direfluk pada suhu 65°C dalam kondisi pengadukan selama 2 jam. Setelah proses desilikasi selesai, produk didinginkan segera dalam *water ice batch*. Selanjutnya disentrifugasi untuk memisahkan produk zeolit dari larutan. Impuritis pada zeolit dihilangkan dengan

pencucian dan dilakukan hingga diperoleh pH netral. Keberadaan sedikit ion Na dapat diminimalisasikan dengan proses ion exchange dengan larutan NH_4Cl 0,1 M dengan tiga kali siklus. Selanjutnya dibiarkan semalaman pada suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$ dan dikeringkan pada suhu $120\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam. Dilanjutkan dengan proses kalsinasi pada suhu $550\text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam. Produk hasil proses desilikasi ini disebut HZSM-5meso dengan rasio Si/Al berkurang dari HZSM-5 sebelum di treatment. Untuk meningkatkan rasio Si/Al, dilakukan proses treatment dengan larutan HCl (rasio larutan asam dan HZSM-5meso = $28,6\text{ cm}^3/\text{gr}$) selama 2 jam pada suhu $65\text{ }^\circ\text{C}$.

Pengubahan Katalis Na-ZSM-5 menjadi H-ZSM-5

Siklus Pengubahan Na-ZSM5 menjadi H-ZSM5 melalui ion exchange dilakukan sebanyak 2 kali siklus yang sama. Na-ZSM5 komersil (dari Zeolist Internasional) diprotonasi menjadi H-ZSM5 melalui proses ion exchange (dengan menggunakan larutan NH_4Cl , 1:10 (komposisi 25 gram NH_4Cl dalam 250 ml H_2O) untuk treatment 25 gram Na-ZSM-5. Temperatur proses ion exchange dilakukan pada suhu $60\text{ }^\circ\text{C}$ dalam kondisi pengadukan 200 rpm selama 2 jam. Setelah selesai padatan difilter dalam kondisi vakum. Cake yang tertinggal dalam kertas saring dicuci dengan menggunakan $\pm 1000\text{ ml}$ aquades hingga pH netral. Cake ditreatment kembali dengan menggunakan larutan NH_4Cl (komposisi sama dengan sebelumnya). Setelah melalui dua siklus tersebut, cake dikeringkan pada temperatur $110\text{ }^\circ\text{C}$ semalaman dalam oven dan dikalsinasi pada temperatur $500\text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam.

Preparasi Katalis Co-Ni/HZSM-5

HZSM-5 sebagai support diimpregnasi dengan larutan garam logam yaitu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan menggunakan prosedur yang dilakukan oleh Sartipi dkk (2013) dan Haber dkk (1995). Volum pori total HZSM-5 diketahui adalah $0,245\text{ cm}^3/\text{gr}$.

Tahap-tahapnya adalah sebagai berikut : (1) zeolit sintesis HZSM-5 sebanyak 4,75 g dikeringkan semalaman dalam oven pada suhu $120\text{ }^\circ\text{C}$ atau dikalsinasi pada $550\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam untuk mengurangi senyawa yang terserap

pada permukaan), selanjutnya diletakkan dalam suatu cawan besar. (2) Impregnasi larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2,89 M sebanyak 1,2 ml dengan cara ditambahkan sedikit demi sedikit (dispray) ke zeolit dan dijaga agar zeolit tetap kering, sampai larutan habis. (3) Kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60 °C selama 5 jam. (4) Lakukan impregnasi kembali dengan larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan jumlah yang sama dengan sebelumnya. Hal ini dilakukan karena volum pori HZSM-5 kecil, sehingga perlu dilakukan 2 kali impregnasi. (5) Katalis disimpan semalaman dalam desikator, (6) Keringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama 12 jam. (7) Impregnasi larutan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,72 M sebanyak 1,2 ml dengan cara ditambahkan sedikit demi sedikit (dispray) ke zeolit dan dijaga agar zeolit tetap kering, sampai larutan habis. Tahap selanjutnya sama dengan tahap 3-6. Kemudian dikalsinasi dengan udara pada suhu 400 °C selama 2 jam dan dilanjutkan proses reduksi dengan gas H_2 pada temperatur 450 °C selama 3 jam. Setelah selesai katalis didinginkan didalam alat yang sama dengan mengalirkan hanya gas N_2 sampai suhu mencapai suhu kamar. Aliran gas sekecil mungkin. Katalis Co(1%)-Ni(4%)/HZSM-5 diharapkan akan diperoleh melalui prosedur ini. Padatan dianalisa dengan menggunakan AAS untuk menentukan kadar Co dan Ni yang terimpregnasi kedalam zeolit. Percobaan diulangi untuk variasi persen loading logam.

Preparasi Katalis Hierarchical Co-Ni/HZSM-5

HZSM-5meso sebagai support diimpregnasi dengan larutan garam logam yaitu $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan mengkombinasikan prosedur yang dilakukan oleh Sartipi dkk (2013) dan Haber dkk (1995). Volum pori total HZSM-5meso diketahui adalah 0,72 cm^3/gr .

Tahap-tahapnya adalah sebagai berikut : (1) zeolit sintetis HZSM-5 sebanyak 4,75 g dikeringkan semalaman dalam oven pada suhu 120 °C atau dikalsinasi pada 550 °C selama 4 jam untuk mengurangi senyawa yang terserap pada permukaan), selanjutnya diletakkan dalam suatu cawan besar. (2) Impregnasi larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1,02 M sebanyak 3,42 ml dengan cara ditambahkan sedikit demi sedikit (dispray) ke zeolit dan dijaga agar zeolit tetap kering, sampai larutan habis. (3) Kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60

°C selama 5 jam. (4) Katalis disimpan semalaman dalam desikator, (5) Keringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama 12 jam. (6) Impregnasi larutan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,25 M sebanyak 3,42 ml dengan cara ditambahkan sedikit demi sedikit (dispray) ke zeolit dan dijaga agar zeolit tetap kering, sampai larutan habis. Lakukan impregnasi seperti yang dilakukan terhadap larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (seperti tahap 3-5). Kemudian dikalsinasi dengan udara pada suhu 400 °C selama 2 jam dan dilanjutkan proses reduksi dengan gas H_2 pada temperatur 450 °C selama 3 jam. Setelah selesai katalis didinginkan didalam alat yang sama dengan mengalirkan hanya gas N_2 sampai suhu mencapai suhu kamar. Aliran gas sekecil mungkin. Katalis hierarchical Co-Ni/HZSM-5 yang diharapkan akan diperoleh melalui prosedur ini selanjutnya diberinama katalis Co-Ni/HZSM-5meso. Padatan dianalisa dengan menggunakan AAS untuk menentukan kadar Co dan Ni yang terimpregnasi kedalam zeolit. Percobaan diulangi untuk variasi persen loading logam lainnya.

3.2.2 Karakterisasi katalis

Pola-pola difraksi *XRD* dari padatan katalis (Phillip X-Pert diffractometer dengan radiasi $\text{Cu K}\alpha$) dikumpulkan dari $2\theta = 5 - 90$ untuk mengenali peak kristal zeolit ZSM-5. Keberadan partikel NiO , ZnO , Ni dan Zn dikonfirmasi kembali pada pola difraksi yang dikumpulkan pada $2\theta = 30-80$. *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS) digunakan untuk mengetahui kandungan nikel dan cobalt yang terimpregnasi pada support HZSM-5. SEM-EDAX juga digunakan untuk mengetahui komposisi unsur dan sebarannya.

Luas permukaan katalis diukur dengan metode *Brunauer–Emmett–Teller* (BET) pada alat *Quantachrome NovaWin Version 10.0*. berdasarkan pada data adsorpsi dengan tekanan parsial (P/P_0) range 0.095–0.297 melalui proses pencatatan isotherm BET 5 titik. Sebelumnya sampel dioutgass selama 16 jam pada 300 °C sebelum dilakukan pengukuran nitrogen adsorption dan desorption isotherms pada suhu 77 K. Distribusi ukuran pori dihitung dengan menggunakan model adsorpsi *Barrett–Joyner–Halenda* (BJH). Volum mikropori diperoleh dari analisis t-plot. Volume pori total diperoleh dari jumlah nitrogen yang diserap

pada $P/P_o = \text{ca. } 0.99034$. Volum mesopori diperoleh dari hasil pengurangan volum pori total dengan volum mikropori

Selanjutnya sejumlah besar sisi asam Bronsted dan sisi asam Lewis dalam HZSM-5 yang dimodifikasi menjadi ukuran pori meso dievaluasi dengan adsorpsi pyridine yang dikonfirmasi dengan FTIR spektroskopi (Bruker Vertex70 IR spectrometer). Analisa kuantitatif sisi asam Bronsted (B) dilakukan pada absorpsi 1545 cm^{-1} dan sisi asam Lewis (L) dilakukan dengan menggunakan absorpsi 1450 cm^{-1} . Seperti juga yang digunakan oleh Wang dkk (2014), prosedur Emeis digunakan untuk perhitungan kuantitatif yaitu persamaan 3.1 dan 3.2.

$$C_{(\text{piridin pada sisi B})} = \frac{1.88 \times IA(B) \times R^2}{W} \dots\dots\dots (3.1)$$

$$C_{(\text{piridin pada sisi L})} = \frac{1.42 \times IA(L) \times R^2}{W} \dots\dots\dots (3.2)$$

Adapun C adalah konsentrasi sisi asam (mmol/g); IA (B atau L) menunjukkan absorbansi integrasi dari pita Bronsted dan Lewis (cm^{-1}); R adalah jari jari *catalyst disk* (cm); dan W adalah berat disk (mg). Zeolit yang sudah mengandung logam transisi akan menunjukkan sisi asam Bronsted yang kuat.

3.2.3 Prosedur hidrocracking minyak nabati

Adapun prosedur kerja proses hidrocracking meliputi :

1. Mengaktifkan 1 gram katalis dengan dialiri hidrogen pada suhu 450°C selama 1 jam, sebelum digunakan dalam reaksi hidrocracking (Martinez-Grimaldo, 2014 ; Wang S dkk, 2013)
2. Memasukkan katalis dalam reaktor lalu
3. Memasukkan minyak sebanyak 200 ml kedalam reaktor batch
4. Melakukan purge reaktor dengan gas N_2 beberapa kali (minimal 3x) untuk menghilangkan udara dalam reaktor
5. Mengalirkan gas H_2
6. Menekan tombol heater dan pengaduk
7. Memanaskan reaktor dari suhu kamar menjadi suhu operasi yang diinginkan, setelah suhu reaksi tercapai dan tekanan reaktor mencapai 20 ± 5 bar, valve H_2 ditutup dan suhu dijaga tetap selama reaksi berlangsung 2 jam.

8. Setelah reaksi selesai, reaktor didinginkan hingga 30 °C atau suhu kamar untuk mencegah efek gradien suhu dan pematatan minyak residu.

Kondisi Operasi dan Variabel Penelitian

Proses hydrocracking minyak menjadi *biofuel* ini akan diamati dengan melihat pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon yang terkandung dalam biofuel.

Variabel Tetap

1. Massa katalis = 1 gram
2. Volum minyak = 200 ml
3. Waktu Reaksi = 2 jam
4. Tekanan Reaktor = 20 ± 5 bar, setelah dialiri H₂ selama 1 jam dan temperatur reaksi tercapai.

Variabel Bebas

Temperatur Reaksi, °C = 300, 325, 350, 375, 400

Biofuel, hasil reaksi hydrocracking ini, dianalisa komposisi senyawa hidrokarbon dengan menggunakan Gas Cromotography-Mass Spectrometry (standar GC : HP 6890 model Agilent 19091S-433, HP-5MS capillary column 30 m x 250 µm x 0,25 µm, nominal initial pressure 13.3 psi, temperatur oven 150 °C selama 2 menit, dan ditingkatkan sampai 240 °C dengan laju 10 °C/min, selama 11 menit. Semua komponen hidrokarbon diidentifikasi dengan menggunakan *Wiley275 and NIST02 mass spectral data library*. Kita mempertimbangkan komponen hidrokarbon dengan kesamaan kecocokan yang mungkin sama atau lebih tinggi dari 80%. Hasil GC-MS dihitung dengan menggunakan metode normalisasi peak area berdasarkan persentase peak area komponen yang diidentifikasi. Semua pengukuran dilakukan dalam triplicate. Sama seperti yang dilakukan oleh Cheng dkk (2014). Produk cair yang dihasilkan di beberapa kondisi operasi dianalisa dengan FTIR untuk melihat proses penghilangan oksigen pada gugus karboksil dan karbonil selama proses hydrocracking.

3.3 Perhitungan Distribusi Hidrokarbon, Konversi, Selektivitas dan Yield

Menurut Bezergianni (2009), untuk menganalisa efektivitas reaksi hydrocracking, dapat digunakan konversi hydrocacking, yang didefinisikan sebagai persentase fraksi berat umpan yang telah terkonversi menjadi produk fraksi ringan selama hydrocracking. Persen berat umpan dan produk mempunyai titik didih >360 °C. Adapun untuk mengukur efektivitas hydrocracking menuju pada produksi produk terhadap produk samping lainnya, maka digunakan pengukuran selektivitas. Selektivitas dapat didefinisikan untuk produk yang berbeda, dalam hal ini lebih ditekankan pada selektivitas paraffin untuk melihat aktivitas hidrogenasi. Persamaan 3.3 dan 3.4 dirumuskan untuk menentukan konversi dan selektivitas. Berdasarkan hasil GC-MS yield biofuel yang dibagi menjadi menjadi *gasoline-like hydrocarbons* (C5-C9), *kerosene-like hydrocarbons* (C10-C13) dan *gas oil-like hydrocarbons* (C14-C22) dihitung dengan persamaan 3.5. Persamaan 3.6 merupakan rasio hidrokarbon C17 dan C18 yang menunjukkan perbandingan reaksi penghilangan oksigen melalui rute hydrodecarbonylation/decarboxylation (HDC) dengan hydrodeoxygenation (HDO). Derajat hydrocracking dan polimerisasi dihitung dengan persamaan 3.7 dan 3.8. Perhitungan yang dilakukan terhadap hasil analisa produk cair juga akan menggunakan dasar persamaan yang dirumuskan Zhang dkk (2014). Semua perhitungan dilakukan dengan asumsi bahwa %area adalah %berat.

$$\text{Konversi, } X_{Tg} = \frac{\text{Asam karboksilat dalam feed} - \text{Asam karboksilat dalam produk}}{\text{Asam karboksilat dalam feed}} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Selektivitas n-parafin} = \frac{\text{jumlah n-parafin}}{\text{jumlah hidrokarbon total}} \times 100 \quad (3.4.1)$$

$$\text{Selektivitas aromatik} = \frac{\text{jumlah aromatik}}{\text{jumlah hidrokarbon total}} \times 100 \quad (3.4.2)$$

$$\text{Selektivitas asam palmitat} = \frac{\text{jumlah asam palimitat}}{\text{jumlah senyawa organik total}} \times 100 \quad (3.4.3)$$

Senyawa organik total adalah senyawa hasil analisa GC-MS meliputi hidrokarbon total, senyawa oksigenat (mengandung atom oksigen), *polycyclic aromatic hydrocarbon* (PAH) dan senyawa organik lain yang mengandung atom N dan S.

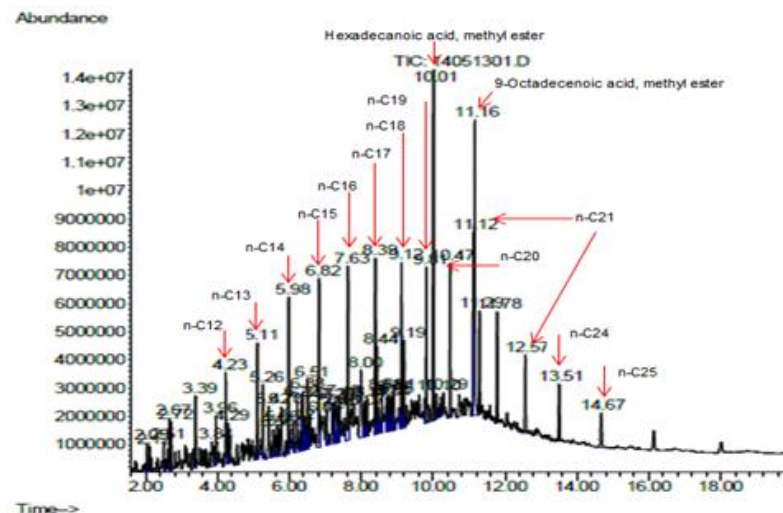
$$\text{Yield biofuel} = \frac{\% \text{area biofuel (C5-C18)} \times \text{berat produk cair (g)}}{\text{berat minyak (g)}} \times 100 \quad (3.5)$$

$$\text{Rasio C17/C18} = \frac{\text{yield dari C17}}{\text{yield dari C18}} \quad (3.6)$$

$$\text{Derajat hydrocracking} = \frac{\text{yield dari C<15}}{\text{yield hidrokarbon total}} \quad (3.7)$$

$$\text{Derajat polimerisasi} = \frac{\text{yield dari C>18}}{\text{yield hidrokarbon total}} \quad (3.8)$$

Selain itu untuk membantu melihat keberadaan spektra senyawa hidrokarbon yang ditemukan dalam produk cair maka digunakan spektra GCMS petroleum diesel, seperti terlihat pada Gambar 3.2.



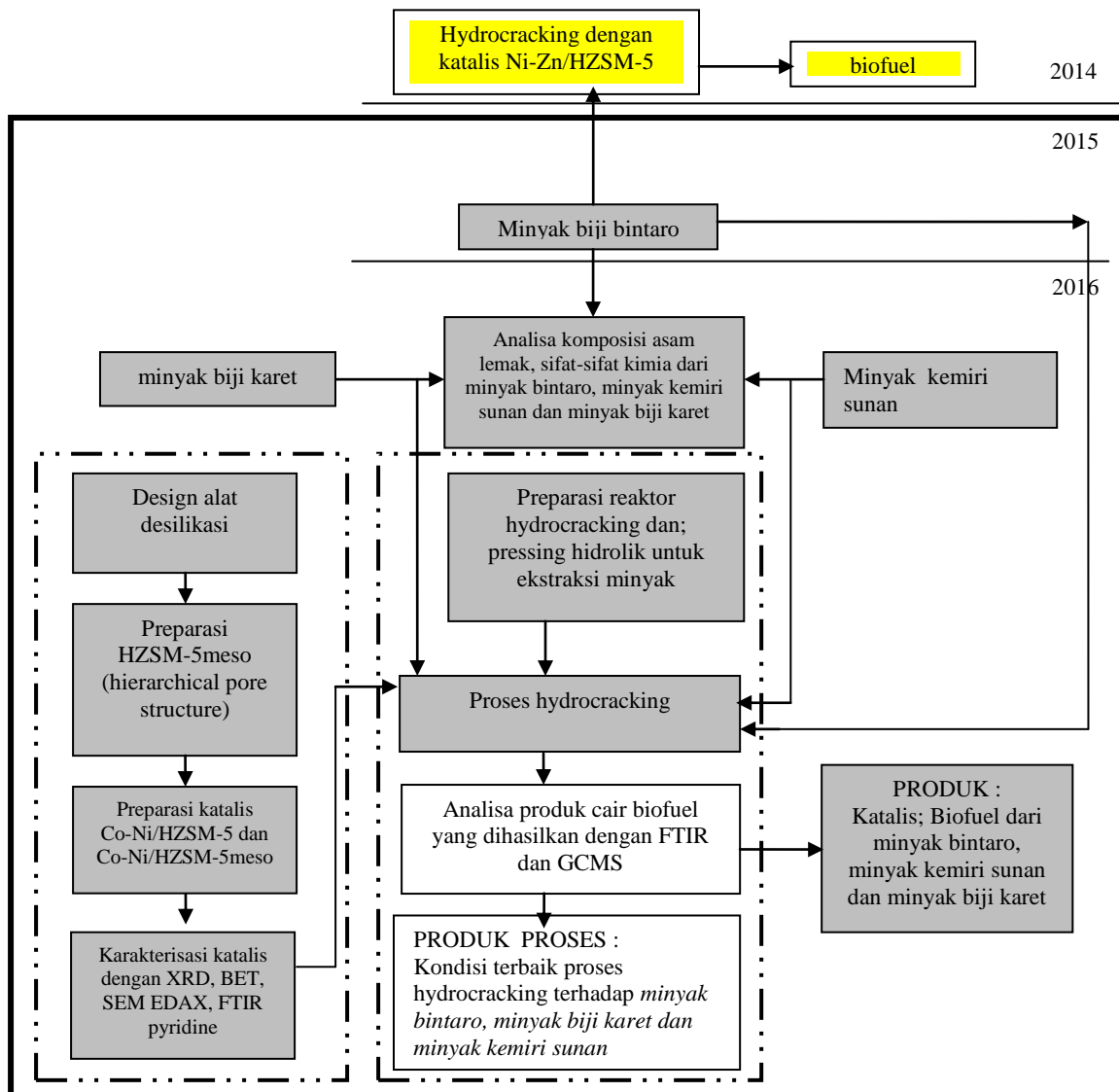
a.

Gambar 3.2 Kromatogram GC-MS petroleum diesel (Rismawati dkk, 2015)

3.4 Peta Jalan Penelitian

Peta jalan penelitian (Gambar 3.3) menunjukkan beberapa kegiatan sejak tahun 2014-2016. Tahun 2014, hydrocracking minyak bintaro telah dilakukan dengan katalis katalis Ni(5,42%)-Zn(1,11%)/HZSM-5 dan rasio katalis dan minyak adalah 1 gram katalis/100 ml minyak. Komponen senyawa produk hidrokarbon cair (biofuel) yang muncul terbanyak adalah n-paraffin (46,65%) dari hasil spektra GC-MS pada suhu 375 °C, yaitu senyawa pentadecane, heptadecane, octadecane dan hexadecane yang merupakan komponen yang terkandung dalam gasoil. Isoparaffin juga telah terbentuk pada suhu 350 dan 400 °C dengan menggunakan sistem katalis ini. Selain n-paraffin dan isoparaffin, didalam produk hidrokarbon cair ditemukan

sejumlah kecil cycloparaffin, aromatik dan olefin. Namun produk cair ini masih mengandung *oxygenated compound* (4,08%) dan asam karboksilat (15,9%) (Laporan akhir Hibah PUPT-Danawati dkk, 2015). Oleh karena itu, untuk pengembangan riset selanjutnya, katalis Co-Ni/HZSM-5meso dicoba untuk diaplikasikan pada hydrocracking minyak bintaro untuk meminimalkan *oxygenated compound* dan asam karboksilat serta menaikkan jumlah n-paraffin dan isoparaffin.



Tahun 2015 – 2016

Gambar 3.3 Peta jalan (roadmap) penelitian produksi biofuel dengan *hydrocracking* terhadap minyak nabati non pangan dengan katalis Co-Ni berbasis HZSM-5 dan hierarchical HZSM-5

Berdasarkan peta jalan tersebut, kegiatan penelitian yang telah dilaksanakan meliputi (1) Ekstraksi minyak nabati, (2) sintesis katalis Co-Ni/HZSM-5, hierarchical Co-Ni/HZSM-5 dan karakterisasi katalis, (3) Uji aktivitas katalis pada proses hydrocracking minyak nabati, (4) Analisa produk biofuel.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini telah menghasilkan biofuel yang mempunyai karakteristik senyawa hidrokarbon yang setara dengan bahan bakar minyak. Biofuel tersebut masih perlu untuk dilakukan tahap fraksinasi untuk memperoleh fraksi yang sesuai dengan terminologi kilang minyak, yaitu fraksi bensin (C_5 - C_9), fraksi diesel (C_{10} - C_{20}), dan fraksi senyawa berat ($C > 20$). Selanjutnya, biofuel yang akan dibahas dalam bab ini didefinisikan dalam jumlah atom carbon, yaitu sebagai *gasoline-like hydrocarbon* (C_5 - C_9), *kerosene-like hydrocarbon* (C_{10} - C_{14}), and *gasoil-like hydrocarbon* (C_{15} - C_{22}), seperti juga yang dilaporkan oleh Barron dkk (2011) dan Cheng dkk (2014).

Sumber minyak nabati bukan pangan (*non-edible vegetable oil*) yang telah dihydrocracking dengan menggunakan katalis Co-Ni berbasis hierarchical HZSM-5 meliputi 3 jenis minyak, yaitu minyak bintaro, minyak kemiri sunan dan minyak biji karet. Pembahasan berkenaan dengan cara memperoleh minyak, analisa komposisi asam lemak dan sifat-sifat fisika minyak nabati. Perbedaan komposisi asam lemak pada 3 jenis minyak ini mengakibatkan terjadinya perbedaan senyawa hidrokarbon yang dihasilkan.

Mengacu pada penelusuran literatur, katalis berbasis hierarchical HZSM-5 ternyata mampu meningkatkan komposisi hidrokarbon, yaitu paraffin (n- dan, iso-), cycloparaffin, aromatik dan olefin, terhadap hydrocracking minyak nabati yang mempunyai *polyunsaturated fatty acid* sebagai asam lemak dengan komposisi terbesar. Fenomena ini ditemukan pada biofuel hasil hydrocracking minyak kemiri sunan. Dengan adanya double promotor logam Co dan Ni, reaksi hydrogenasi semakin meningkat dan model katalis ini mengarah pada reaksi dekarboksilasi. Untuk melihat seberapa besar pengaruh Co dalam katalis Ni/HZSM-5meso, hydrocracking minyak dengan logam tunggal juga dilakukan. Penjelasan sifat katalis yang baik terhadap peningkatan produksi biofuel selanjutnya akan dibahas dalam bab ini juga.

Pengujian biofuel diawali dengan menggunakan analisa FT-IR untuk melihat proses penghilangan atom oksigen (*oxigen removal*) dan pembentukan

gugus-gugus C-H. Selanjutnya konfirmasi senyawa hidrokarbon yang terkandung dalam biofuel dilakukan dengan menggunakan analisa GC-MS. Karakterisasi studi GC-MS terhadap biofuel yang dihasilkan dari tiga jenis minyak nabati menunjukkan perbedaan komposisi senyawa hidrokarbon yang terbentuk. Indikator rasio produk $n\text{-C}_{17}/n\text{-C}_{18}$ digunakan untuk melihat arah reaksi utama hydrocracking seperti yang telah dijelaskan sebelumnya. Berdasarkan hasil analisa GCMS ini juga akan dicoba untuk memprediksi mekanisme reaksi pembentukan senyawa paraffin, aromatik, cycloparaffin dan olefin. Selanjutnya kinetika reaksi hydrocracking minyak bintaro (dipilih dari salah satu dari 3 minyak pada katalis terbaik) dilakukan dengan menggunakan katalis Co-Ni berbasis HZSM-5 untuk memperoleh model kinetika yang sesuai dengan mekanisme reaksi yang diperoleh.

4.1. Karakterisasi Minyak Nabati (*Non-edible Vegetable Oil*)

Minyak Bintaro (*Carbera Manghas Oil*)

Karakteristik buah dan biji bintaro yang diolah dirangkum dalam Tabel 4.1 dan Gambar 4.1. Minyak bintaro diekstraksi dari biji bintaro melalui 7 tahapan proses (Gambar 4.2), yaitu (1) Biji bintaro dikeluarkan dari buah, (2) Biji dibersihkan dari kulitnya diperoleh biji berwarna putih berbentuk oval, (3) Biji dikeringkan dibawah sinar matahari selama 7 hari, 4) Biji kering dirajang sampai halus, (5) Biji lalu diekstraksi dengan hidrolik press untuk mengeluarkan minyak, (6) Minyak disimpan dalam wadah kedap udara untuk mencegah terjadinya okidasi untuk menghindari terjadinya peningkatan kadar asam lemak bebas, (7) Analisis minyak biji bintaro: komposisi asam lemak dengan GC-MS dan sifat fisika dan kimia minyak.

Tabel 4.1 Karakteristik Buah dan Biji Bintaro* yang digunakan

Pengamatan	Buah	Biji**
Bentuk	Bulat	Oval
Warna	Merah hati Keunguan, Merah kecoklatan dan Coklat	Putih
Diameter rata-rata	5-6 cm	2-3 cm
Berat rata-rata	100 gram	10-15 gram

* Hasil pengamatan langsung tanggal 2 November 2014

**Biji yang diolah rata-rata berasal dari buah berwarna merah kecoklatan (buah matang)



Gambar 4.1 Buah dan Biji Bintaro

Minyak bintaro (Gambar 4.3) yang diperoleh dari proses ekstraksi adalah sebanyak 2,5 liter dari ± 6 kg biji bintaro setelah dijemur 7 hari. Hal ini menjelaskan 2 kg biji bintaro menghasilkan ± 1 liter minyak (syarat : biji berasal dari buah yang matang dan mendapat pretreatment yang sama). Perolehan ini sedikit membuktikan pendekatan yang dipaparkan oleh Dewanto (2009) yaitu 2,9 kg biji bintaro kering menghasilkan 1 kg minyak bintaro murni yang diperoleh dari sekitar 36,4 kg buah bintaro tua.



Gambar 4.2 Tahapan proses ekstraksi minyak bintaro
(Dokumentasi laboratorium Teknik Reaksi Kimia)

Minyak bintaro selanjutnya dianalisa komposisi asam lemak dan sifat-sifat fisik kimia dengan menggunakan GC-MS. Hasil analisa komposisi asam lemak dirangkum pada Tabel 4.2 yang bersesuaian dengan hasil analisa Endriana (2007). Minyak bintaro ini tidak melalui tahap degumming karena pengotor telah mengendap sehingga diperoleh minyak yang cukup jernih (Gambar 4.3). Tabel 4.2 menunjukkan bahwa bilangan asam meningkat karena

minyak telah mengalami hidrolisis selama proses pengolahan dan penyimpanan. Namun demikian ini tidak mempengaruhi proses hydrocracking, karena asam lemak bebas ini akan dapat terhydrocracking langsung menjadi senyawa hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek.



Gambar 4.3 Minyak bintaro hasil ekstraksi
(Dokumentasi laboratorium Teknik Reaksi Kimia)

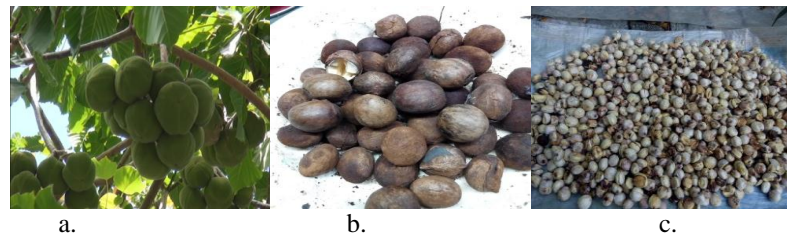
Potensi Minyak Bintaro sebagai Bahan Bakar Alternatif di Kampus ITS

Pada tanggal 04 November 2012 diadakan acara “Gugur Gunung ke-4” di Kampus ITS. Dalam acara tersebut diadakan kegiatan penanaman pohon penghijauan. Salah satu dari jenis pohon yang ditanam dalam kegiatan tersebut adalah pohon Bintaro sebanyak 100 pohon, dimana buah dari pohon tersebut dapat dimanfaatkan sebagai sebagai bahan baku energi alternatif. Bila diasumsikan setiap dua pohon Bintaro menghasilkan 1 kg biji Bintaro, maka untuk jumlah 100 pohon akan diperoleh sebanyak 50 kg biji Bintaro. Berdasarkan hasil penelitian terdahulu dimana 1 kg biji Bintaro menghasilkan 600 ml minyak Bintaro, maka untuk 50 kg biji Bintaro akan menghasilkan 30.000 ml minyak Bintaro. Dengan asumsi pohon Bintaro akan panen tiap 2 bulan, maka jumlah minyak Bintaro yang bisa diperoleh dalam setahun adalah 180.000 ml (180 liter). Kemudian dari hasil perengkahan minyak Bintaro tersebut akan diperoleh *naphtha* sebesar 4,7 liter, *kerosene* 4,7 liter, dan *gas oil* 152,8 liter

Minyak Kemiri Sunan (*Reutealis trisperma* (Blanco) Airy Shaw)

Buah dan biji kemiri sunan yang diolah dengan screw press dirangkum dalam Gambar 4.4 dan Gambar 4.5. Minyak kemiri sunan diekstraksi dari biji yang sudah dikeluarkan dari buah, (2) Biji dibersihkan dari kulitnya diperoleh biji berwarna putih kekuningan berbentuk bulat, (3) Biji dikeringkan dibawah sinar matahari selama 5 hari, (4) Biji lalu diekstraksi dengan screw press untuk

mengeluarkan minyak (Gambar 4.5), (5) Minyak disimpan dalam wadah kedap udara untuk mencegah terjadinya oksidasi untuk menghindari terjadinya peningkatan kadar asam lemak bebas, (6) Analisis minyak kemiri sunan: komposisi asam lemak dengan GC-MS dan sifat fisika kimia minyak.



Gambar 4.4 Buah Kemiri Sunan (a), biji kemiri sunan sebelum dibuang kulit (b), biji kemiri sunan setelah dibuang kulitnya (c).
(Dokumentasi laboratorium Teknik Reaksi Kimia)



Gambar 4.5 Proses ekstraksi minyak kemiri sunan di BALITTAS Malang
(Dokumentasi laboratorium Teknik Reaksi Kimia)

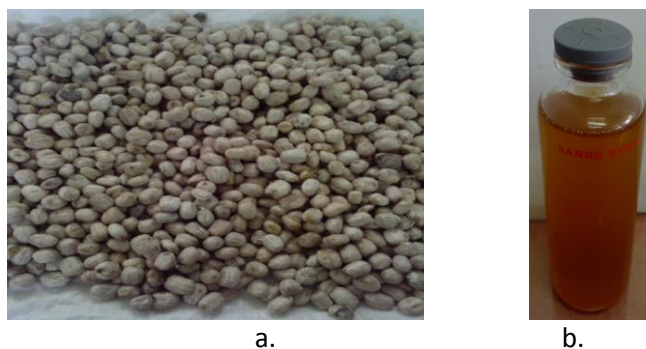
Minyak kemiri sunan selanjutnya dianalisa komposisi asam lemak dan sifat-sifat fisik kimia dengan menggunakan GC-MS. Hasil analisa komposisi asam-asam lemak dirangkum pada Tabel 4.2 yang bersesuaian dengan hasil analisa oleh Soerawidjaja (2014). Minyak kemiri sunan ini tidak melalui tahap degumming karena pengotor telah mengendap sehingga diperoleh minyak yang cukup jernih (Gambar 4.6). Tabel 4.2 menunjukkan bahwa bilangan asam meningkat karena minyak telah mengalami hidrolisis selama proses pengolahan dan penyimpanan. Namun demikian ini tidak mempengaruhi proses hidrocracking, karena asam lemak bebas ini akan dapat terhidrocracking langsung menjadi senyawa hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek.



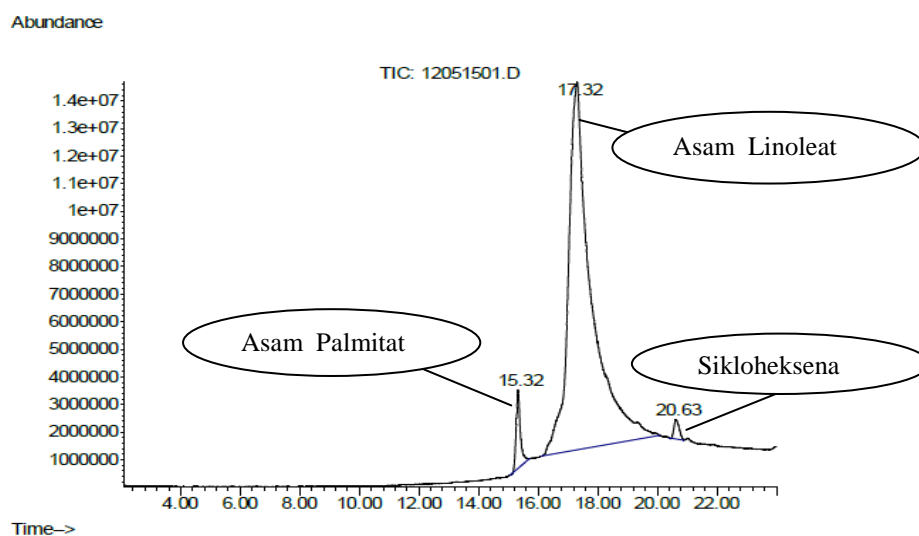
Gambar 4.6 Minyak kemiri sunan hasil ekstraksi dengan alat screw press.
(Dokumentasi laboratorium Teknik Reaksi Kimia)

Minyak Biji Karet (*Hevea brasiliensis* Oil)

Minyak biji karet Gambar 4.7 diperoleh melalui proses pengepresan biji karet dengan menggunakan screw press. Hasil analisa kandungan minyak biji karet dengan metode GCMS dapat dilihat pada Gambar 4.8.



Gambar 4.7 a. biji karet, (b) minyak biji karet hasil ekstraksi dengan alat screw press (Dokumentasi laboratorium Teknik Reaksi Kimia)



Gambar 4.8 Spektra GC-MS minyak biji karet hasil hidrolik press

Gambar 4.8 menunjukkan bahwa trigliserida pada minyak biji karet terdiri dari dua komponen asam lemak yaitu asam palmitat pada *retention time* 15,32 menit serta asam linoleat pada *retention time* 17,32 menit. Kadar masing-masing asam lemak tersebut yang didapatkan dari persentase area relatif setiap *peak* telah ditabulasikan pada Tabel 4.2. Kandungan asam lemak terbesar pada minyak biji karet adalah asam linoleat. Hal ini menunjukkan minyak biji karet mengandung asam lemak tidak jenuh dengan jumlah ikatan rangkap dua lebih dari satu (*polyunsaturated fatty acid*). Proses *hydrocracking* terhadap jenis minyak nabati ini akan memperlihatkan seberapa besar potensinya menjadi bahan bakar nabati (biofuel). Pada kenyataannya, minyak biji karet memiliki kandungan asam linoleat (C18:2) yang sama dengan yang terkandung dalam minyak kemiri sunan.

Tabel 4.2 Sifat-sifat fisika dan kimia (physicochemical) minyak yang digunakan dalam riset ini

Sifat-sifat	Motode analisa	MB ^a	MKS ^a	MK ^a
Densiti (g/cm ³)		0,8810	0,8971	0,8889
Viskositas (40 °C, CSt)	ASTM D445-97	39,59	73,75	
Higher Heating Value (Btu/lb)	ASTM D240	19214	19082	
Iodine value (g.I ₂ /100 g)	SNI7381:2008	52,63	35,61	
Flash Point, °C	ASTM D93	239	228	
Moisture content (ppm)		-	-	-
Komposisi Asam Lemak (%kualitatif) ^b				
Pentadecylic, C15:1		16,78	-	-
Palmitic, C16:0		1,66	20,03	3,67
Stearic, C18:0		-	-	-
Oleic, C18:1		76,21	-	-
Linoleic, C18:2		4,30	58,69	95,20
Linolenic		-	-	-
Others		1,05	21,28	1,13

^aMB = Minyak Bintaro; MKS = Minyak Kemiri Sunan, MK

^bhasil analisa GC-MS

Berdasarkan analisa FTIR (data dalam Lampiran), pita absorpsi ikatan O-H dari alkohol dan asam karboksilat pada rezim 3400 – 3500 cm⁻¹ tidak dapat diamati pada spektra FTIR. Hal ini menunjukkan bahwa minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku mengandung asam lemak bebas yang sangat rendah. Hal yang ditemukan ini bersesuaian dengan hasil terdahulu (Pinto dkk, 2013).

4.2 Karakterisasi Katalis Co-Ni berbasis hierarchical HZSM-5

Tabel 4.3 menunjukkan sifat-sifat tekstural katalis HZSM-5 yang didesilikasi dengan NaOH dengan variasi konsentrasi 0,05, 0,1 dan 0,2 M. Karakteristik ketiga katalis HZSM-5meso tersebut menunjukkan *hierarchical pore structure* (mikropori-mesopori). Katalis HZSM-5meso/0,2 menunjukkan ukuran diameter pori 10 nm yang merupakan ukuran mesopori yang diinginkan terbentuk dari hasil desilikasi H-ZSM-5 dalam larutan NaOH 0,2 M, seperti juga yang dilaporkan oleh Groen dkk (2004) dan Silaghi dkk (2014).

Tabel 4.3 Sifat-sifat kimia dan tekstur dari zeolit HZSM-5 dan hierarchical HZSM-5

Katalis*	Surface area (m ² /g)			Volum pori (cm ³ /gr)			D ^f , nm
	Total ^a	Mikro ^b	Meso ^b	Total ^c	Mikro ^d	Meso ^e	
SiO ₂ ¹	293		248	1,350	0,020	1,340	
HZSM-5	362,776	315,132	47,64	0,245	0,156	0,089	2,71
HZSM-5meso/0,05	356,670	215,769	140,90	0,364	0,118	0,246	4,08
HZSM-5meso/0,1	357,716	192,340	165,37	0,407	0,097	0,310	4,56
HZSM-5meso/0,2	447,770	0	447,77	1,146	0	447,77	10,02

a. Luas permukaan total hasil analisis BET

b. Luas permukaan mesopori dan mikropori yang diperoleh dari t-plot

c. Volum pori total

d. Volum mikropori yang diperoleh dari t-plot

e. Volum mesopori = $V_{\text{meso}} = V_{\text{total}} - V_{\text{mikro}}$

f. Diameter pori rata-rata

*HZSM-5meso/0,05 = HZSM-5 yang didesilikasi dengan 0,05 M larutan NaOH

Tabel 4.3.1 menunjukkan HZSM-5meso mempunyai BET surface area, volum pori dan diameter meningkat secara signifikan dibandingkan dengan HZSM-5 sebelum didesilikasi. Akan tetapi, luas permukaan katalis HZSM-5meso berkurang setelah diimpregnasikan dengan kobal dan nikel. Secara keseluruhan untuk variasi rasio logam Co-Ni yang diimpregnasikan, sifat-sifat fisik katalis HZSM-5meso hampir tidak terjadi perubahan. Hal ini kemungkinan disebabkan karena partikel Co₃O₄ dan CoO yang teridentifikasi pada katalis memberikan luas permukaan sendiri sehingga luas permukaan total katalis tidak berkurang dari HZSM-5. Keberadaan kedua partikel ini dikonfirmasi dengan hasil XRD yang dapat dilihat pada Gambar 4.11(c).

Tabel 4.3.1 Sifat kimia dan tekstur dari katalis berbasis hierarchical HZSM-5

Katalis	Si/Al ^a	Surface area, S (m ² /g)			Pore volume, V (cm ³ /g)			D ^f (nm)	Actual Metal Content ^g (wt.%)	
		Total ^a	Mikro ^b	Meso ^b	Total ^c	Mikro ^d	Meso ^e		Co	Ni
HZSM-5	23,4	355,967	303,27	52,69	0,222	0,153	0,069	2,49	-	-
HZSM-5meso*	13,90	447,77	0	447,77	1,146	0	1,146	10,25	-	-
Co-Ni/HZSM-5meso_1	11.46	367,048	0	367,048	0,834	0	0,834	4,54	3,95	5,05
Co-Ni/HZSM-5meso_2	12,98	457,230	0	457,230	1,160	0	1,160	5,09	3,21	5,31
Co-Ni/HZSM-5meso_3	12,90	370,324	0	370,324	0,944	0	0,944	5,48	4,08	5,08
Co-Ni/HZSM-5meso_4	14,90	350,072	0	350,072	0.787	0	0,787	4,49	3.92	8,04

*Konsentrasi NaOH yang dipakai = 0,2 M

a. Luas permukaan total hasil analisis BET

b. Luas permukaan mesopori dan mikropori yang diperoleh dari t-plot

c. Volum pori total

d. Volum mikropori yang diperoleh dari t-plot

e. Volum mesopori = $V_{\text{meso}} = V_{\text{total}} - V_{\text{mikro}}$

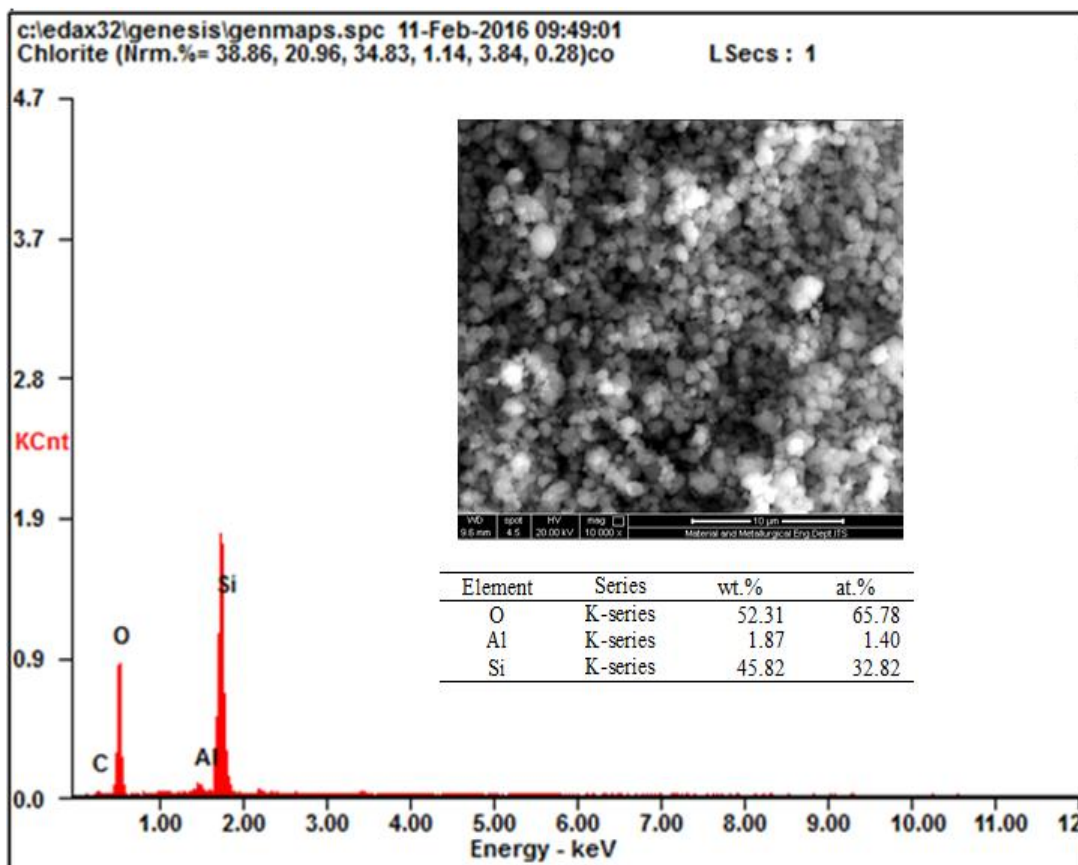
f. Diameter pori rata-rata

g. EDAX measurement

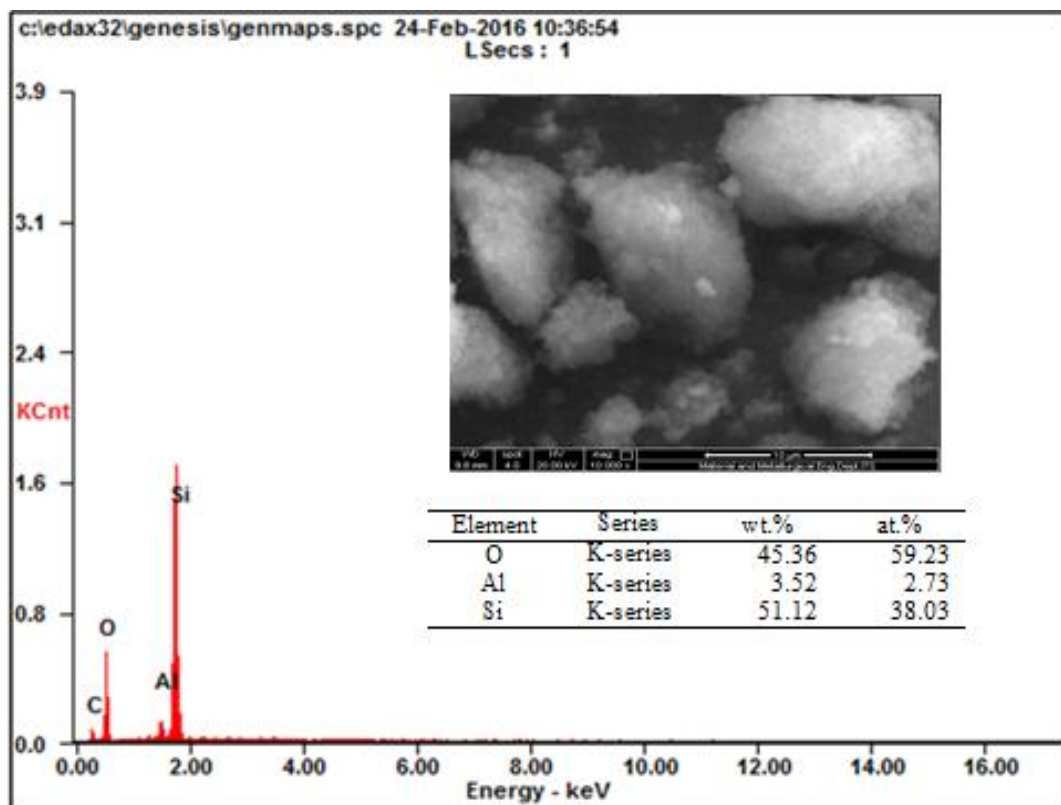
Gambar 4.9.1 – Gambar 4.9.3 menunjukkan morfologi katalis setelah proses desilikasi. Permukaan katalis rusak dikarenakan oleh desilikasi yang menyebabkan ukuran pori yang tidak seragam. Ukuran pori tidak seragam dikarenakan ekstraksi anion silicate secara random sehingga meninggalkan lubang pada kerangka zeolit. Pada prinsipnya, silicon dan aluminum diekstraksi keduanya dari kerangka HZSM-5 dalam bentuk *silicates* dan *aluminosilicates*, seperti yang dilaporkan peneliti terdahulu (Hao dkk, 2012; Gou dkk, 2015; Rac, dkk, 2013). Berdasarkan EDAX, rasio Si/Al ratio berkurang dari 23,4 menjadi 13,9. Setelah impregnasi logam, pengurangan rasio Si/Al tidak berubah secara signifikan, seperti yang di tampilkan pada Tabel 4.3. Diameter pori HZSM-5meso yang diperoleh sekitar 10 nm, seperti yang telah dilaporkan oleh Groen dkk (2004). Secara keseluruhan, setelah logam terimpregnasi pada HZSM-5meso, diameter dan volume pori katalis juga mengalami penurunan.

Gambar 4.10.1-Gambar 4.10.3 menunjukkan isoterm nitrogen dan distribusi ukuran pori terhadap katalis berbasis HZSM-5. Berdasarkan tipe isoterm adsorpsi yang diklasifikasikan oleh IUPAC, Gambar 4.10.2 menunjukkan bahwa katalis HZSM-5meso memperlihatkan pola kombinasi isoterm tipe I dan IV sebagaimana telah dilaporkan peneliti terdahulu (Hao dkk, 2012; Gou dkk, 2015; Rac dkk, 2013). Isoterm tipe I adalah tipe padatan mikropori yang dimiliki oleh HZSM-5 seperti yang terlihat pada Gambar 4.10.1. Sedangkan, isoterm tipe IV menkonfirmasi keberadaan *hysteresis loop* pada tekanan relatif lebih tinggi yang mana mencirikan pembentukan *hierarchical pore structure* pada HZSM-5

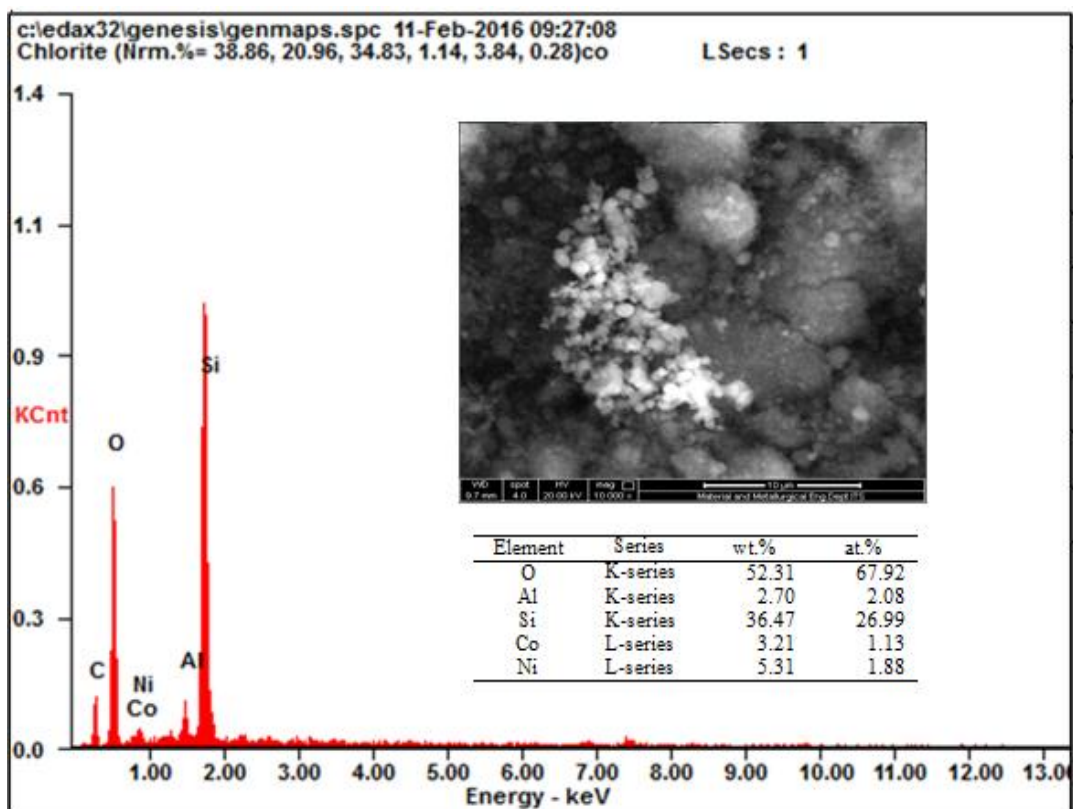
(Hao dkk, 2012). Struktur pori ini meningkatkan jumlah site aktif pada HZSM-5 dan memperpendek jalur difusi molekul reaktan menuju site aktif. Desorpsi nitrogen tidak terlihat mengikuti jalur awal adsorpsi sehingga kedua kurva isoterem terlihat paralel dari $P/P_o = 0.7$ sampai $P/P_o = 0.9$. Gambar 4.10.3 menunjukkan bahwa kobal dan nikel yang diimpregnasikan pada HZSM-5meso mempunyai pengaruh penting untuk membuat mesoporositas pada katalis sehingga nantinya molekul trigliserida yang besar berdifusi dengan mudah. Mesoporositi HZSM-5meso menunjukkan distribusi ukuran pori yang sempit pada 6 nm dan melebar pada 12 nm. Sedangkan distibusi ukuran mikropori berpusat pada sekitar 0.43 nm dan hampir tidak berubah berdasarkan metode Horvath-Kawazoe (H-K). Hal yang sama ditemukan oleh Gou dkk (2015), yang melaporkan bahwa desilikasi membuat struktur mesopori pada HZSM-5 dengan hampir tidak merubah struktur mikroporinya.



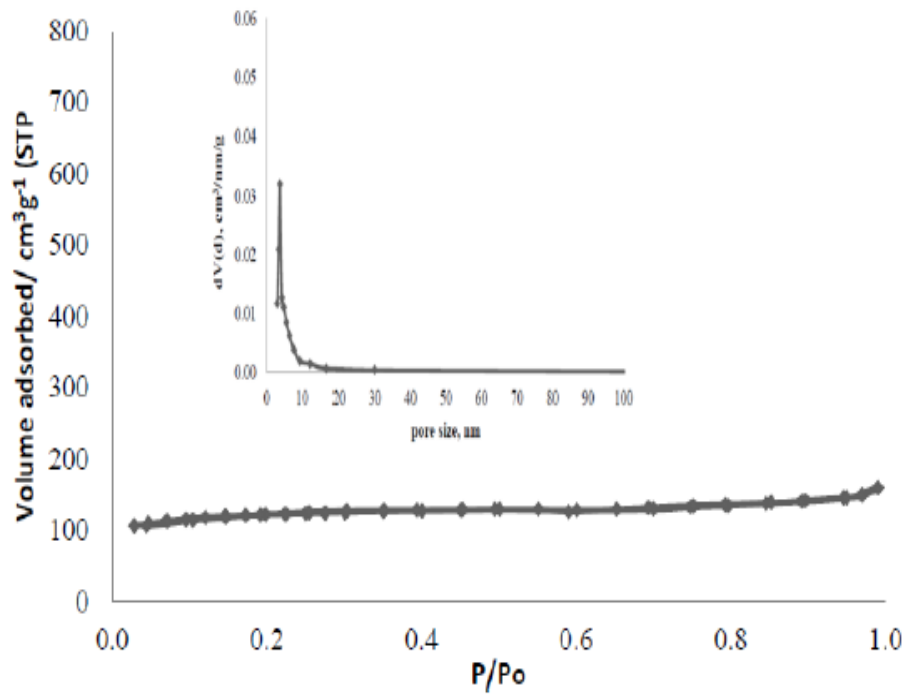
Gambar 4.9.1 SEM-EDAX katalis HZSM-5



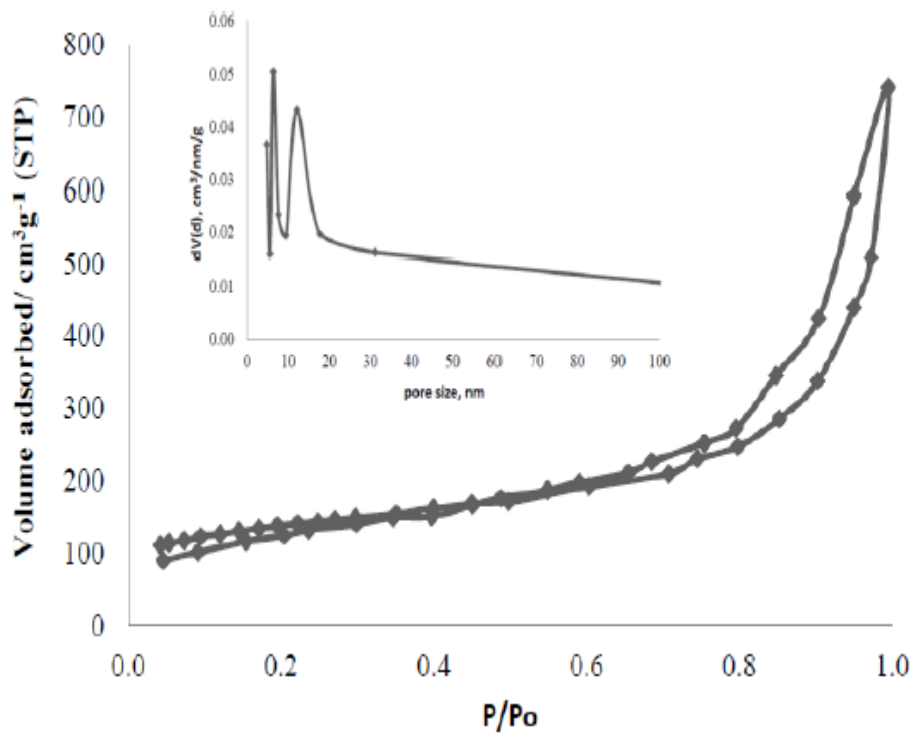
Gambar 4.9.2 SEM-EDAX katalis HZSM-5meso/0,2 setelah kalsinasi



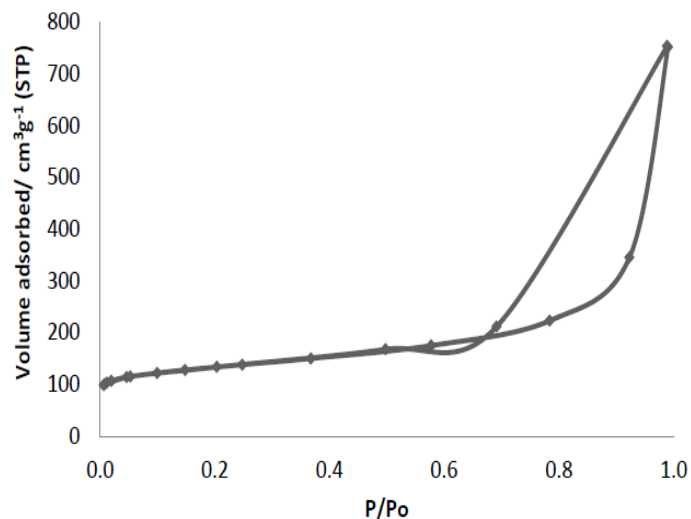
Gambar 4.9.3 SEM-EDAX katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2 setelah kalsinasi dan reduksi



Gambar 4.10.1 Isoterm N_2 dan distribusi ukuran pori katalis HZSM-5.



Gambar 4.10.2 Isoterm N_2 dan distribusi ukuran pori katalis HZSM-5meso setelah kalsinasi



Gambar 4.10.3 Isoterm N₂ Co-Ni/HZSM-5meso_2 setelah kalsinasi dan reduksi

Gambar 4.11(a,b) menunjukkan kisi intrinsik struktur HZSM-5 sebelum dan setelah treatment tidak mengalami perubahan yang signifikan serta terlihat bahwa tidak ada fasa baru yang muncul setelah dikenakan perlakuan dengan NaOH. Pada $2\theta = 10 - 20$; $20 - 25$; $25 - 28$; $40 - 48$ terlihat beberapa puncak yang melebar (broadening) dikarenakan serangan dari OH⁻ dari NaOH terhadap gugus silanol dan hidrolisis dari ikatan Si-O-Al dan Si-O-Si. Hal ini menyebabkan kerusakan pada bidang kristal sehingga nilai kristalinitas relatif HZSM-5meso berkurang jika dibandingkan dengan HZSM-5 sebelum diberi perlakuan.

Gambar 4.11(b) and 4.11.1 menunjukkan bahwa pola XRD katalis sama dengan struktur karakteristik HZSM-5. Desilikasi dan impregnasi logam tidak mengubah struktur kristal HZSM-5 meskipun intensitas peak difraksi berkurang, seperti yang dilaporkan (Gou dkk, 2015; Chen dkk, 2016; Rac, dkk, 2013). Hal menarik ditemukan pada Gambar 4.11.1, banyak fasa kristalit Co₃O₄ and NiO dengan intensitas peak kecil terdeteksi. Ini kemungkinan nikel yang diimpregasikan pada Co/HZSM-5 cukup sempurna mereduksi Co₃O₄ dan CoO menjadi fasa logam Co. Shimura dkk. (2015) melaporkan bahwa nikel yang diimpregasikan pada Co/HZSM-5 dapat mereduksi Co₃O₄ dan CoO menjadi logam kobalt. Oleh karena itu meskipun logam Co tidak terdeteksi pada katalis, hasil pengukuran EDAX membuktikan keberadaan logam tersebut, seperti yang ditunjukkan Gambar 4.9.1-3 dan Tabel 4.3.1. Struktur pori katalis dalam bentuk *hierarchical pore structure* cukup membantu distribusi logam pada pori zeolit.

Selain itu, temperatur kalsinasi dan reduksi menjadi sangat penting diperhatikan untuk mendapatkan fasa logam (*metallic phase*) dengan sempurna.

4.3 Hydrocracking Minyak Bintaro

Berdasarkan metode penelitian dan latar belakang yang dirumuskan sebelumnya, ada beberapa variasi komposisi katalis Co-Ni berbasis HZSM-5 yang akan digunakan pada proses hydrocracking minyak bintaro, minyak kemiri sunan dan minyak biji karet.

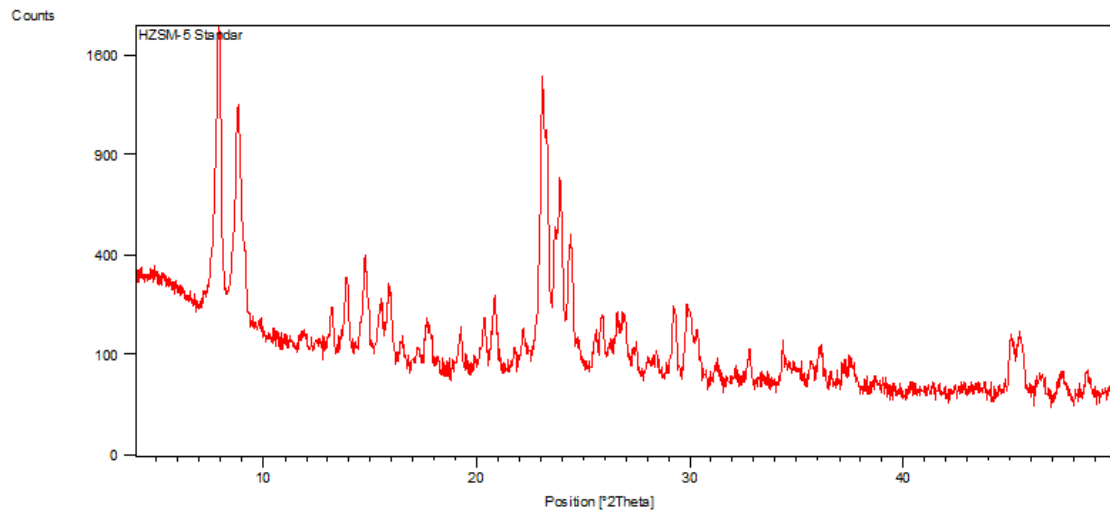
4.3.1 Karakterisasi katalis Co-Ni/HZSM-5

Tabel 4.4 menunjukkan sifat-sifat katalis yang digunakan untuk hydrocracking minyak bintaro. Luas permukaan BET, diameter pori dan volum pori total berkurang dengan meningkatnya loading logam. Rasio logam Co-Ni tidak berpengaruh terhadap sifat katalis untuk loading logam yang sama. Ukuran mikropori untuk semua katalis tidak berubah dan berpusat pada sekitar 0.48 nm (metode Horvath-Kawazoe/H-K). Menurut peneliti terdahulu, penambahan logam menyebabkan berkurangnya luas permukaan dan volum pori mikroporimi kedua logam akan memblok mikropori dan menyumbat mesopori (Hao dkk, 2012; Wang dkk, 2013; Vitale dkk, 2013; Niu dkk, 2014; Gayubo dkk, 2010).

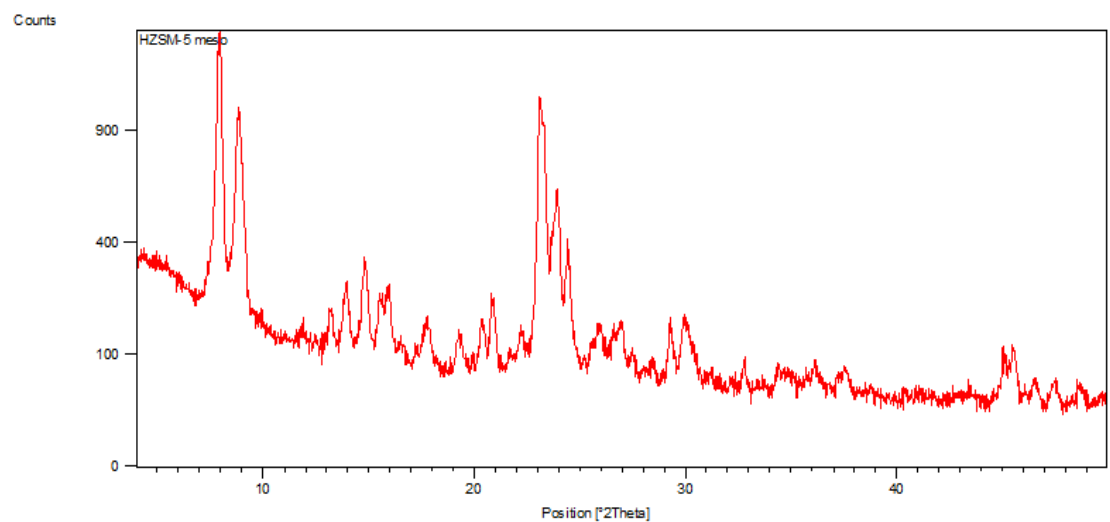
Tabel 4.4 Sifat katalis Co-Ni/HZSM-5 untuk proses hydrocracking minyak bintaro

Katalis	BET surface area, m ² /g	Diameter pori rata-rata, nm	Volum pori total, cm ³ /g	Kadar logam aktual*, wt. %	
				Co	Ni
HZSM-5	362,776	2,710	0,2450	-	-
Co-Ni/HZSM-5_1 (5%)	376,716	1,514	0,2852	0,87	0,54
Co-Ni/HZSM-5_2 (5%)	373,070	1,481	0,2764	0,50	2,33
Co-Ni/HZSM-5_3 (5%)	275,297	6,266	0,4310	0,88	3,92
Co-Ni/HZSM-5_4 (10%)	340,611	1,452	0,2473	0,97	1,48
Co-Ni/HZSM-5_5 (10%)	341,824	1,441	0,2463	1,05	6,54
Co-Ni/HZSM-5_6 (10%)	331,215	1,548	0,2560	1,01	6,68

*analisa AAS



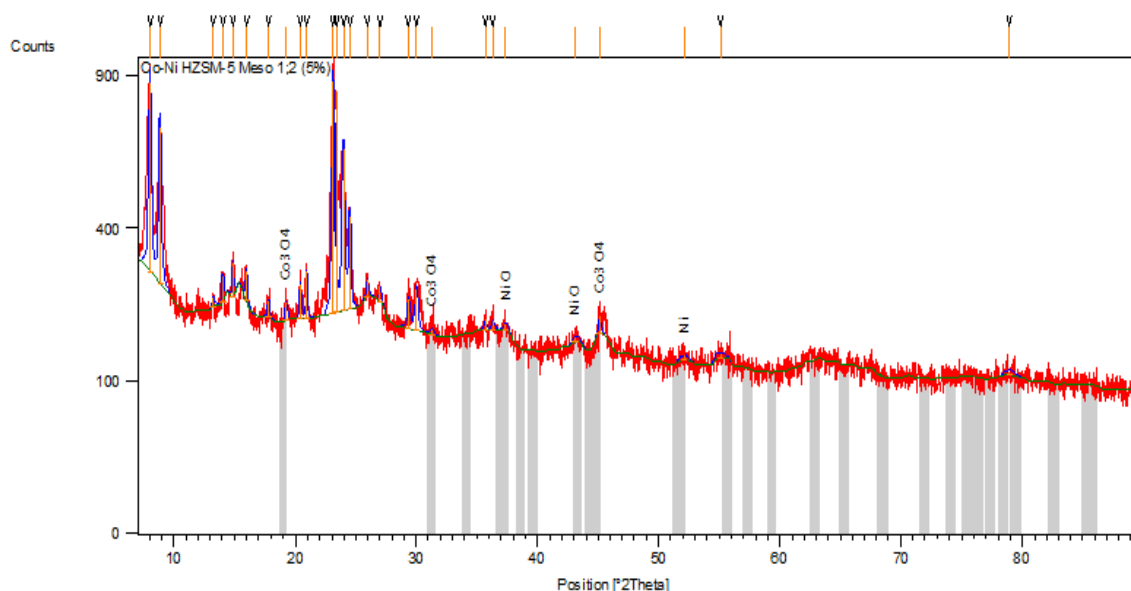
(a) HZSM-5



(b) HZSM-5meso setelah kalsinasi

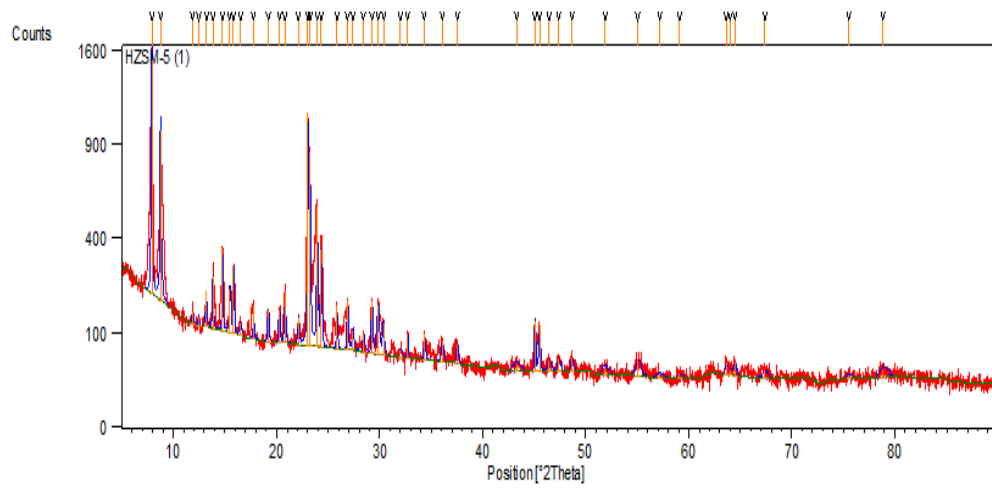
Gambar 4.11. Pola XRD katalis

Gambar 4.11(b) menunjukkan bahwa pola XRD katalis sama dengan struktur karakteristik HZSM-5. Desilikasi tidak mengubah struktur kristal HZSM-5 meskipun intensitas peak difraksi berkurang, seperti yang dilaporkan (Gou dkk, 2015; Chen dkk, 2016; Rac, dkk, 2013).

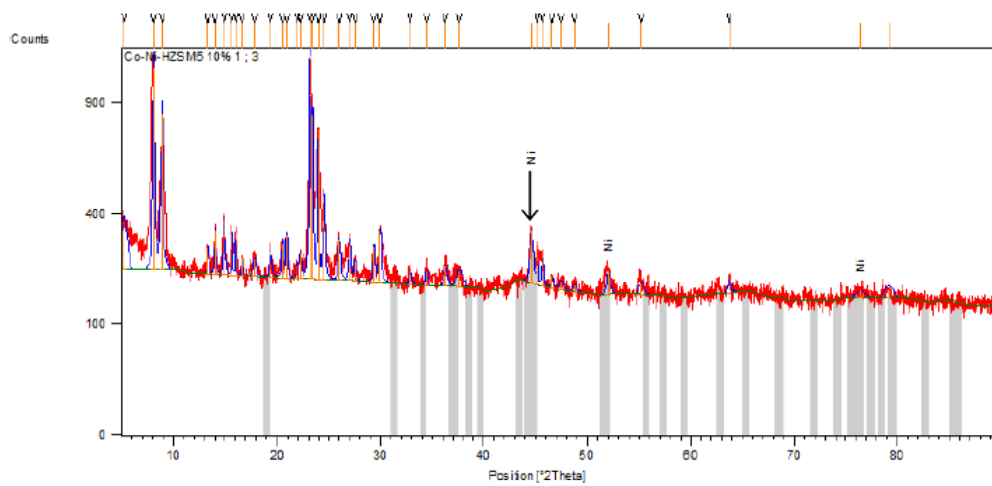


Gambar 4.11.1 Pola XRD katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2 setelah kalsinasi reduksi

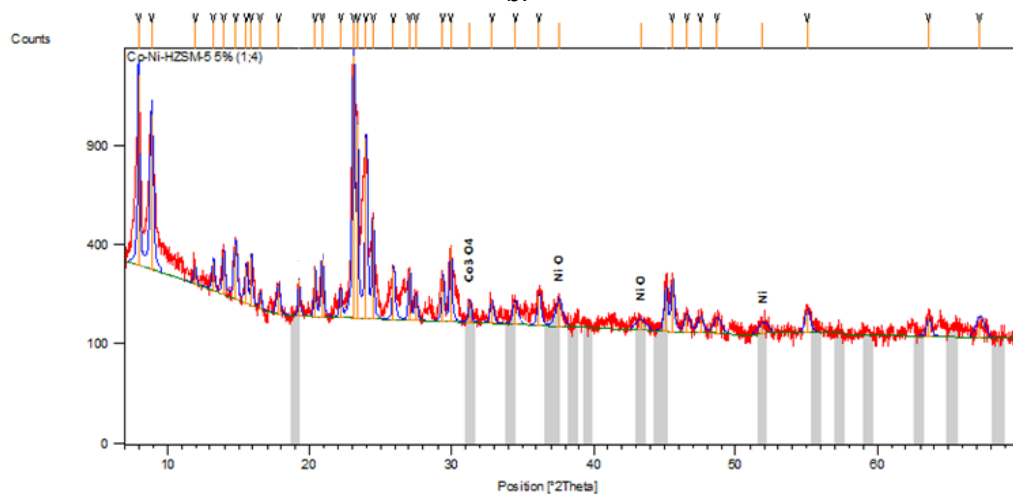
Gambar 4.12(b) menunjukkan peak difraksi utama nikel dapat diamati pada $2\theta = 44.5^\circ$ dan 52° berdasarkan ICDD dengan *reference code* : 00-004-0850. Gambar 4.12(c) menunjukkan pola XRD katalis Co-Ni/HZSM-5_3 masih memiliki struktur karakteristik sama dengan HZSM-5, yaitu pada $2\theta = 7.94^\circ$, 8.87° , 23.09° , 23.36° , 23.98° dan 24.44° . Hal ini menunjukkan bahwa loading logam Co dan Ni tidak mengubah struktur kristal HZSM-5 namun hanya mengurangi intensitas masing-masing peak difraksi. Hasil ini sama seperti yang dilaporkan oleh peneliti terdahulu (Hao dkk, 2012; Wang dkk, 2013; Vitale dkk, 2013; Niu dkk, 2014; Gayubo dkk, 2010). Peak difraksi sangat kecil dari partikel NiO diamati pada $2\theta = 43,29^\circ$ dan $37,5^\circ$ berdasarkan ICDD no. 00-044-1159. Partikel Ni diamati pada $2\theta = 51,9^\circ$ berdasarkan ICDD no. 00-004-0850 dan Co_3O_4 pada $2\theta = 31,27^\circ$ berdasarkan ICDD no. 00-042-1467. Keberadaan CoO tidak terdeteksi dan ini menunjukkan bahwa logam Ni yang terdistribusi pada HZSM-5 berhasil mereduksi senyawa ini menjadi logam Co, seperti yang ditemukan juga oleh Shimura dkk (2015). Meskipun logam Co tidak terdeteksi pada katalis, hasil pengukuran AAS membuktikan keberadaan logam tersebut, seperti yang ditunjukkan Tabel 4.4.



a.



b.



c.

Gambar 4.12 Difraktogram katalis (a) HZSM-5, (b) Co-Ni/HZSM-5_5, (c) Co-Ni/HZSM-5_3

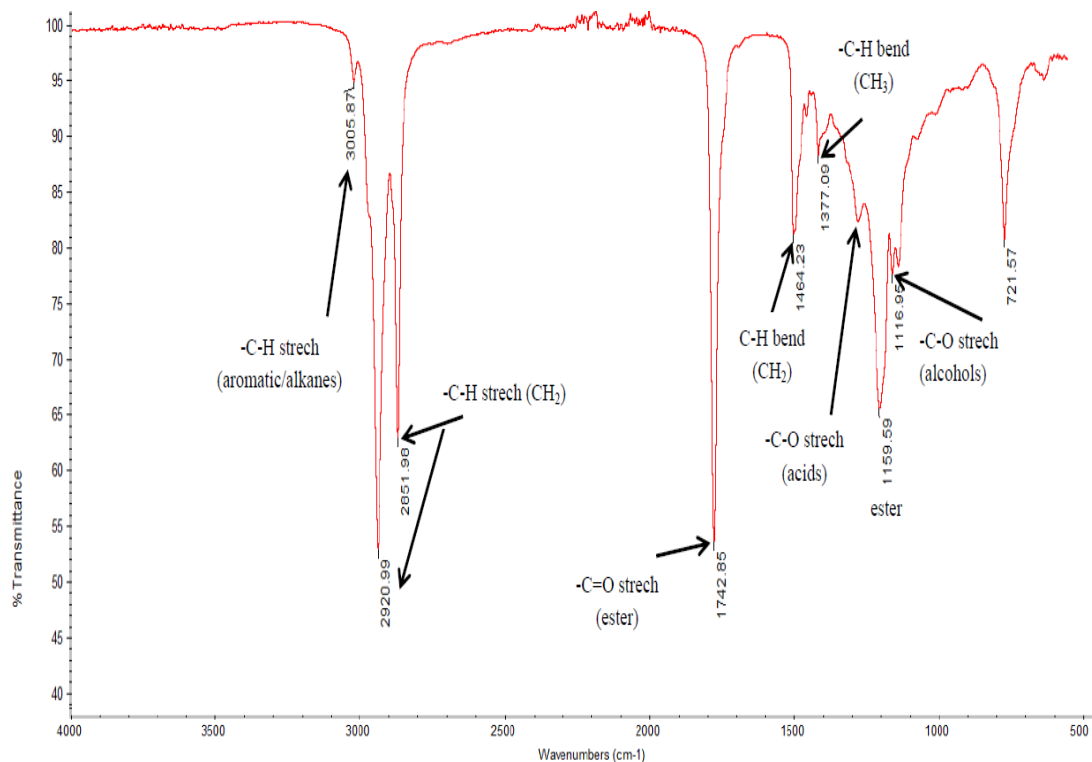
4.3.2 Produk cair hidrokarbon (biofuel minyak bintaro)

Analisa FTIR

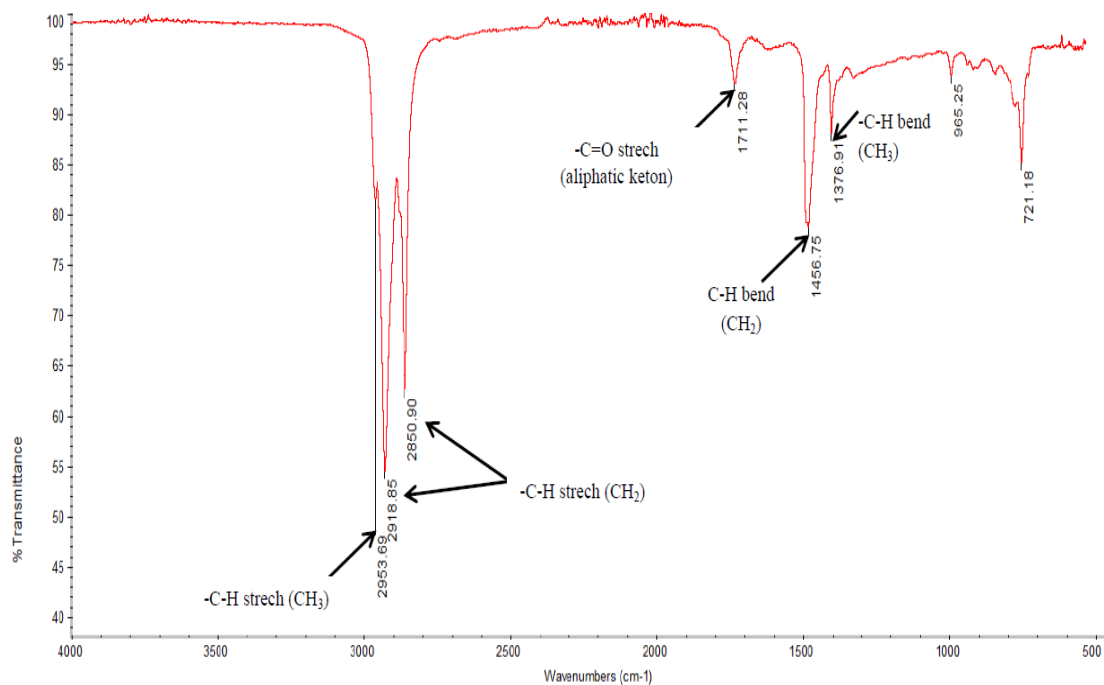
Spektra FTIR digunakan untuk mengevaluasi reaksi hydrocracking (deoxygenation) melalui penghilangan peak absorpsi yang bersesuaian dengan gugus fungsi senyawa oksigenat seperti yang ditunjukkan Gambar 4.13. Peningkatan peak absorpsi yang bersesuaian dengan ikatan hidrokarbon C-C juga diamati. Esters (1743 cm^{-1} dan 1159 cm^{-1}), alkana jenuh dan tidak jenuh (2852 , 2921 , and 3006 cm^{-1}) merupakan pita absorpsi gugus fungsional yang ada dalam minyak nabati (Gambar 4.13a). Gambar 4.13(b) menunjukkan bahwa ester (1743 cm^{-1} :carbonyl --C=O stretch; 1159 cm^{-1} : asam atau ester --C--O stretch) tidak terdeteksi lagi dalam biofuel. Ini menunjukkan bahwa penghilangan oksigen telah terjadi melalui cracking dan hidrogenasi ikatan ester. Pita absorpsi jelas terlihat pada wilayah antara 2851 cm^{-1} and 2954 cm^{-1} untuk gugus alkyl dari ikatan --C--H .

Analisa GCMS

Gambar 4.14 memperlihatkan spektra GC-MS terhadap produk hidrokarbon cair yang melalui proses hydrocracking minyak bintaro dengan katalis Co-Ni/HZSM-5_3 untuk variabel suhu $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan waktu 2 jam. Senyawa organik yang terkandung dalam produk hidrokarbon cair diperoleh dengan menggunakan analisa GC-MS dengan spektra GC-MS ditunjukkan Gambar 4.14. Komponen dengan retention time 9 - 18 menit dalam minyak bintaro menghilang setelah reaksi hydrocracking berlangsung. Trigliserida penyusun minyak bintaro ini dikonversi menjadi molekul rantai pendek melalui cracking, isomerisasi dan siklisasi. Hal ini ditunjukkan juga pada retention time 0 – 9 menit jumlah komponen produk meningkat. Fenomena ini menjelaskan katalis HZSM-5 berperan penting dalam reaksi cracking.

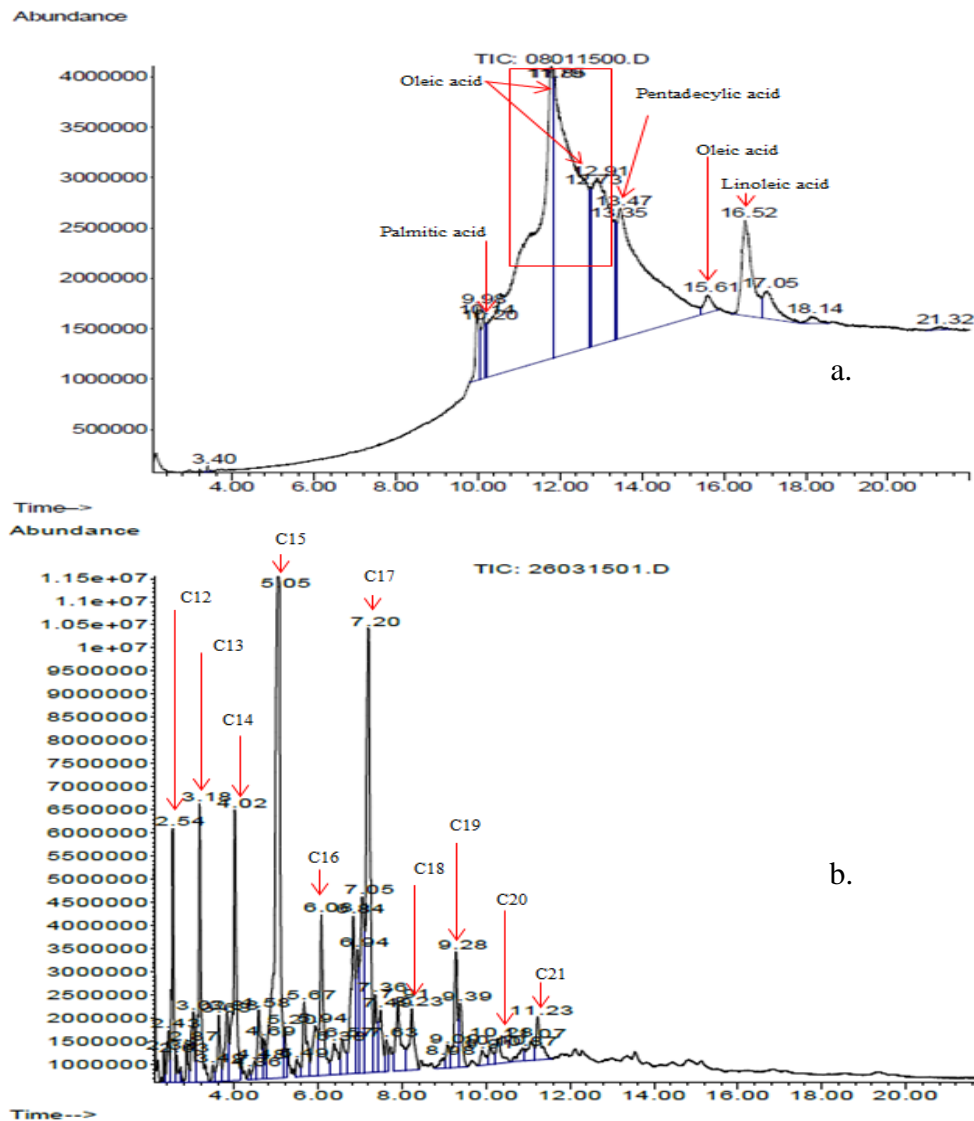


(a)



(b)

Gambar 4.13. Spektra FTIR dari (a) Minyak Bintaro, (b) produk cair yang diperoleh pada 375 °C, 120 min dengan katalis Co-Ni/HZSM-5_4



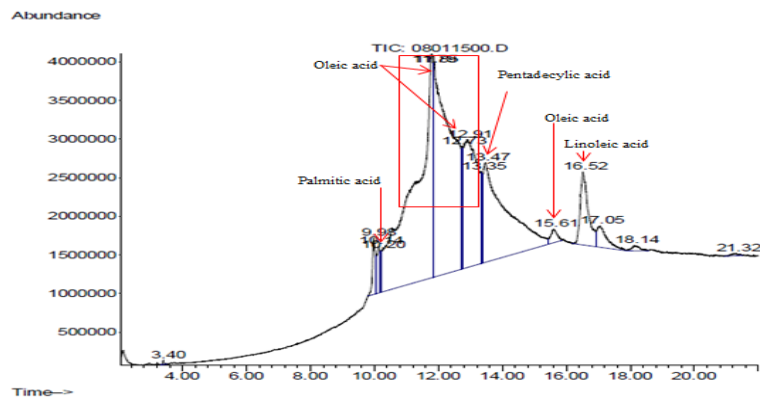
Gambar 4.14 Spektre GC MS : (a.) Minyak bintaro, (b.) produk hidrokarbon cair dengan katalis Co-Ni/HZSM-5_3 pada $T=350^{\circ}\text{C}$ dan waktu reaksi 2 jam. Saturated chain hydrocarbons (n-paraffins) mempunyai jumlah atom karbon dari C12-C23.

Fenomena yang sama juga terlihat pada spektra GCMS produk cair dengan katalis dengan komposisi logam yang berbeda pada suhu 375°C yang terlihat pada Gambar 4.15. Gambar 4.15(a) menunjukkan bahwa senyawa dengan retention time 10-18 min pada kromatogram minyak bintaro hilang setelah reaksi hydrocracking. Gambar 4.15(b) dan (c) menunjukkan kromatogram reaksi hydrocracking setelah reaksi. Hal itu menunjukkan bahwa jumlah senyawa hidrokarbon yang berbeda dengan retention time 0-12 min dalam biofuel meningkat setelah reaksi. Trigliserida minyak bintaro dikonversi menjadi

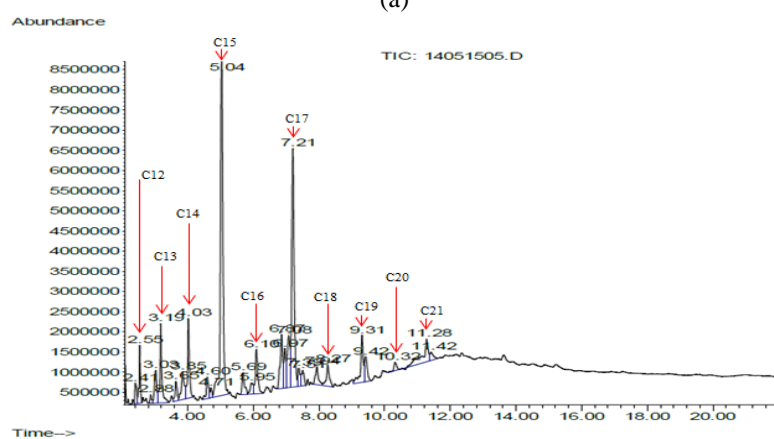
molekul rantai pendek melalui reaksi cracking, siklisasi, aromatisasi dan isomerisasi (Zheng dkk, 2015). Tahapan reaksi dapat meliputi reaksi interkoneksi molekul trigliserida dan intermediat seperti hydrogenolysis membentuk asam lemak dan propana, deoksigenasi, siklisasi, dehidrogenasi cyclic ring menjadi aromatic ring, hydrocracking rantai alkil dan isomerisasi rantai alkil (Rabaev dkk, 2015).

Pengaruh temperatur terhadap komposisi hidrokarbon dan yield

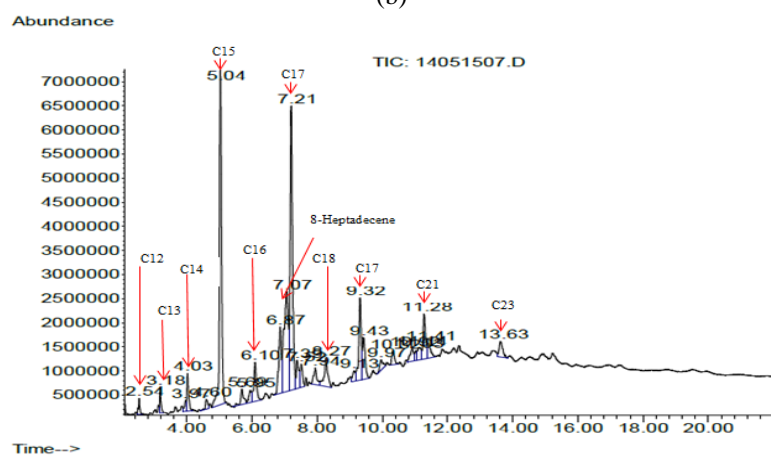
Hancsó k dkk (2012) dan Kim dkk (2013) menyatakan bahwa penentuan komposisi hidrokarbon terhadap produk cair hasil hydrotreatment trigliserida ini adalah penting untuk mengevaluasi sifat-sifat bahan bakar nabati tersebut diantaranya seperti *freezing point* dan *cetane number*. Gambar 4.16(a)-(f) menunjukkan pengaruh temperatur reaksi hydrocracking terhadap distribusi hidrokarbon dalam biofuel yang dihasilkan dari hydrocracking minyak bintaro dengan menggunakan berbagai variasi rasio Ni/Co pada katalis Co-Ni/HZSM-5. Kandungan asam karboksilat (terutama asam oleat dan asam palmitat) terlihat masih menunjukkan jumlah yang besar dalam range 80-92 %area pada temperatur 300 °C. Semua produk cair biofuel yang dihasilkan pada 300 °C ini terlihat setengah padat (*semi-solid*) berwarna coklat yang menunjukkan kandungan asam karboksilat yang tinggi. Hasil ini diperbaiki dengan cara menaikkan temperatur reaksi. Temperatur reaksi yang dinaikkan dari 300 hingga 375 °C menunjukkan penurunan yang cukup signifikan terhadap kandungan asam karboksilat namun kembali meningkat ketika temperatur reaksi mencapai 400 °C. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi deoksigenasi trigliserida minyak bintaro akan lebih baik berlangsung pada range temperatur antara 350-375 °C. Jika lebih dari 400 °C, kemungkinan akan terjadi peningkatan gas ringan sehingga dapat mengurangi yield produk cair akibat peningkatan aktivitas cracking. Selain itu, seiring dengan penurunan kandungan asam karboksilat pada range temperatur 350-375 °C, jumlah n-parafin meningkat tajam.



(a)



(b)



(c)

Gambar 4.15 Spektra GC-MS (a) minyak bintaro, (b) produk cair pada 375 °C, katalis Co-Ni/HZSM-5_2, (c) produk cair pada 375 °C, katalis Co-Ni/HZSM-5_5, tekanan 15 bar reaktor batch. Saturated chain hydrocarbons (n-paraffins) mempunyai jumlah atom karbon dari C12-C23.

Ketika katalis Co-Ni/HZSM-5_1 digunakan dalam proses hydrocracking, hidrokarbon yang berlimpah (29-50 %area) adalah n-parafin yang dihasilkan melalui dekarboksilasi, dekarbonilasi dan/atau hidrideoksigenasi pada range temperatur 350-375 °C seperti yang terlihat pada Gambar 4.16(a). Sikloparafin (13 %area) juga ditemukan pada temperatur 375 °C. Aromatik (6 %area) ditemukan juga pada produk cair biofuel yang dihasilkan pada temperatur 375 °C. Sedangkan olefin berkurang dari 15 %area menjadi 5 %area seiring dengan meningkatnya temperatur dari 350-400 °C. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi hidrogenasi olefin pada temperatur 400 °C dapat menghasilkan senyawa n-parafin. Selain itu, hidrokarbon yang terbentuk ini memperlihatkan bahwa proses hydrocracking melibatkan banyak jenis reaksi yang terjadi, diantaranya yaitu siklisasi, aromatisasi dan dehidrasi. Senyawa mengandung oksigen (ester, eter, aldehid, keton dan alkohol) terdeteksi dalam jumlah relatif kecil (< 5 %area) pada range 300-375 °C.

Gambar 4.16(b) menunjukkan fenomena yang lebih jelas tentang distribusi olefin dalam jumlah yang dipertimbangkan ternyata berkurang dari 22–4 %area seiring dengan meningkatnya temperatur dari 350-400 °C. Hasil ini mendekati sama dengan hasil yang dilaporkan Kim dkk (2013) yang melaporkan bahwa olefin berkurang dari 24,5 – 12 %area seiring dengan naiknya tempetur dari 350-400 dengan menggunakan katalis Ni. Penurunan asam karboksilat yang dipengaruhi peningkatan temperatur dari 350-375 °C, juga meningkatkan kandungan n-parafin (52-68 %area). Pada suhu 375 °C, reaksi hidrogenasi olefin dan siklisasi olefin berjalan dengan baik seiring dengan peningkatan jumlah n-paraffin dan sikloparafiin.

Hal menarik dapat diamati pada Gambar 4.16(c). Ketika katalis Co-Ni/HZSM-5_3 digunakan pada hydrocracking pada suhu 350 °C, asam karboksilat tidak ditemukan lagi dalam produk cair biofuel. Seiring dengan hilangnya senyawa ini, sejumlah besar n-parafin (58 %area) terbentuk, diikuti dengan sejumlah kecil sikloparafin (4,5 %area). Seiring naiknya temperatur dari 350-375 °C, olefin berkurang dari 13 %area menjadi 2 %area. Hal yang sama juga terjadi pada temperatur 375 °C yang terlihat pada Gambar 4.16(e). Produk cair biofuel yang dihasilkan ini juga tidak mengandung asam karboksilat lagi.

Sejumlah besar n-parafin (64 %area) mendominasi komposisi hidrokarbon biofuel ini. Sedikit berbeda dengan hasil lainnya, olefin meningkat dari 17-22 %area seiring dengan meningkatnya temperatur dari 350-375 °C. Oleh karena itu hilangnya kandungan asam karboksilat pada suhu 375 °C ini mengarah pada pembentukan olefin. Dapat dikatakan bahwa trigliserida minyak bintaro dapat dikonversi menjadi hidrokarbon hingga mencapai 100% dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5_3 dan Co-Ni/HZSM-5_5. Kondisi proses dan karakteristik katalis jelas mempunyai pengaruh kuat mengurangi kandungan asam karboksilat hingga mencapai nol sehingga hidrokarbon meningkat.

Gambar 4.16(d) menunjukkan senyawa mengandung oksigen terdeteksi dalam jumlah 6 %area pada temperatur 300 °C. Kandungan n-parafin meningkat dari 22-52 %area seiring dengan temperatur yang meningkat dari 350-375 °C. Hal yang berbeda dengan hasil analisa produk cari biofuel lainnya, kandungan asam karboksilat pada suhu 350 °C masih tergolong tinggi yaitu sekitar 52 %area.

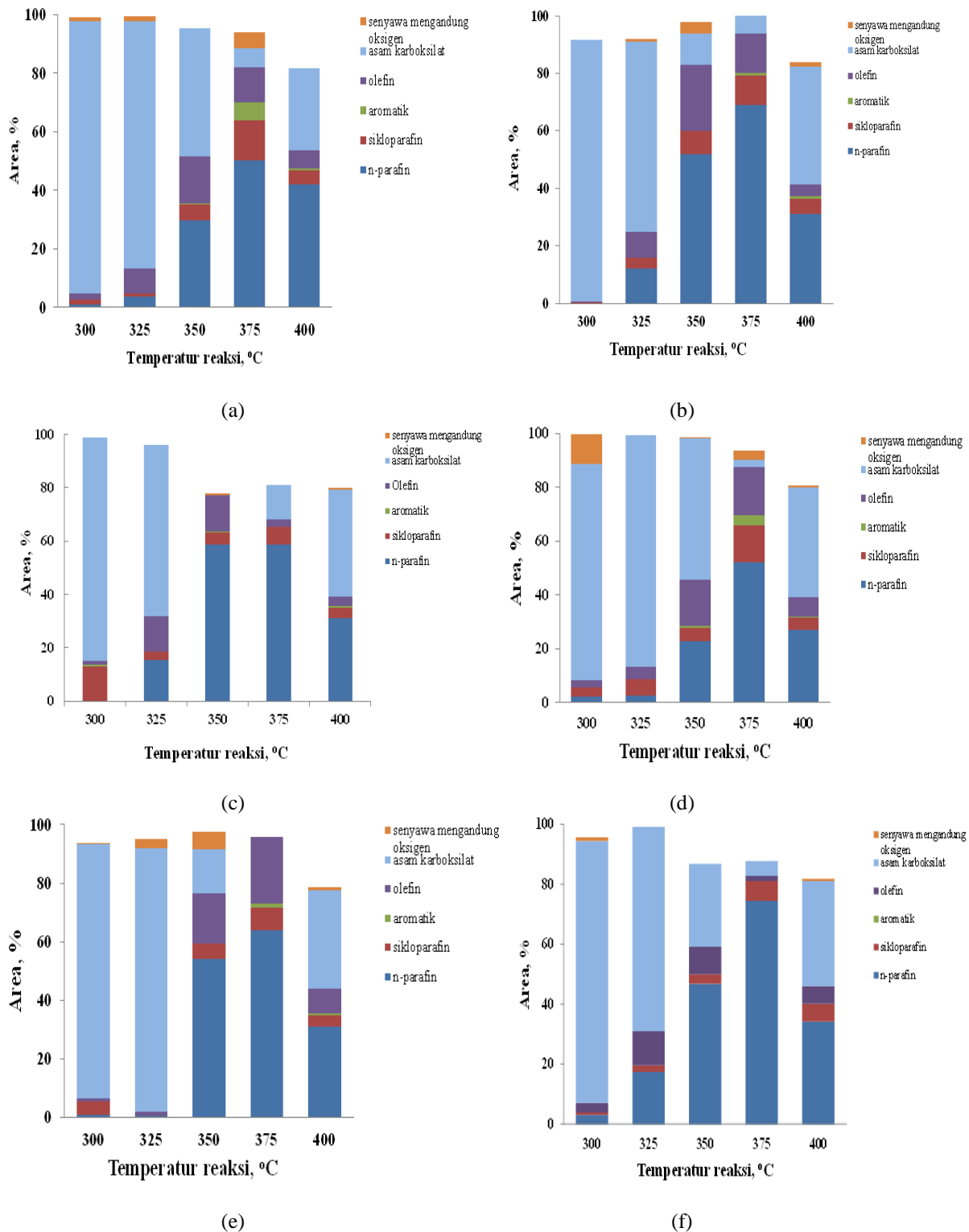
Gambar 4.16(f) memperlihatkan n-parafin sangat mendominasi komposisi produk cair biofuel. Sekitar 74 %area n-paraffin dihasilkan pada temperatur 375 °C. Hasil ini sedikit lebih tinggi dari yang dilaporkan oleh Kim dkk (2013) yang menyatakan bahwa n-parafin meningkat dari 60 – 70 %area seiring dengan meningkatnya temperatur dari 350-400 °C pada *hydrocracking soybean oil* dengan katalis Ni. Meskipun demikian, produk cair yang dihasilkan dalam riset ini masih terdeteksi kandungan asam karboksilat sekitar 4,5 %area.

Tabel 4.5 memuat struktur senyawa-senyawa hidrokarbon produk cair biofuel hasil GC MS dengan katalis Co-Ni/HZSM-5_3 pada suhu 350 °C. Pada tabel terlihat bahwa komponen utama gas oil yang berlimpah yaitu heptadecane (C17) dan pentadecane (C15). Hal ini menunjukkan reaksi deoksigenasi minyak bintaro dengan keberadaan katalis Co-Ni/HZSM-5 didominasi oleh reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi sehingga ini dapat mengurangi penggunaan hidrogen. Selain itu, kandungan n-parafin (C15-C18) yang tinggi menunjukkan *gas oil-like hydrocarbons* yang dihasilkan mempunyai angka *cetane* yang cukup tinggi. Akan tetapi, isoparafin yang belum terbentuk menunjukkan bahwa *gas oil-like hydrocarbons* yang dihasilkan ini nantinya mempunyai *pour point* yang

tinggi sehingga masih sulit untuk direkomendasi untuk bahan bakar transportasi. Oleh karena itu, perlu ada langkah proses isomerisasi terhadap sejumlah n-parafin yang dihasilkan. Selanjutnya, sikloparafin ditemukan dalam senyawa sikloheksana dengan rantai cabang yang dihasilkan dari reaksi hidrogenasi senyawa hidrokarbon tidak jenuh, seperti yang juga telah dilaporkan oleh Zheng dkk (2015).

Tabel 4.5 Komponen senyawa produk cair biofuel dengan katalis Co-Ni/HZSM-5_3 pada temperatur 350 °C

Senyawa	%area	struktur
<i>Saturated chain hydrocarbon</i>		
Dodecane/C ₁₂ H ₂₆	3,33	
Tridecane/C ₁₃ H ₂₈	5,15	
Tetradecane/C ₁₄ H ₃₀	6,03	
Pentadecane/C ₁₅ H ₃₂	20,06	
Hexadecane/C ₁₆ H ₃₄	3,98	
Heptadecane/C ₁₇ H ₃₆	14,13	
Octadecane/C ₁₈ H ₃₈	2,20	
Nonadecane/C ₁₉ H ₄₀	2,68	
Eicosane/C ₂₀ H ₄₂	0,99	
<i>Aromatic</i>		
2-methylnaphthalen	0,27	
<i>Cycloalkane/Saturated naphthene</i>		
n-Nonylcyclohexane/ C ₁₅ H ₃₀	2,07	
1-(Cyclohexylmethyl)-2-ethylcyclohexane	1,89	
1-(1,5-Dimethylhexyl)-4-(4-methylpentyl)cyclohexane	0,53	
Cyclotetradecane,1,7,11-trimethyl-4-(1-methylethyl)-/ Cembrane	0,34	
<i>Olefin/Alkenes</i>		
8-Heptadecene	10,02	
1-Tetradecene	1,59	
1-Hexacosene/C ₂₆ H ₅₂	0,55	
2-Methyl-Z-4-tetradecene	1,33	



Gambar 4.16 Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dengan menggunakan katalis berbasis HZSM-5 (mikropori) : (a) Co-Ni/HZSM-5_1, (b) Co-Ni/HZSM-5_2, (c) Co-Ni/HZSM-5_3, (d) Co-Ni/HZSM-5_4, (e) Co-Ni/HZSM-5_5, (f) Co-Ni/HZSM-5_6; tekanan reaktor 15-25 bar, waktu reaksi 2 jam.

Keberadaan sejumlah olefin juga menunjukkan reaksi dekarbonilasi mendominasi proses hydrocracking ini. Konsumsi H_2 yang cukup (rasio H_2 /minyak) juga mempengaruhi transformasi senyawa olefin menjadi sikloparafin dan mempromosikan reaksi hidrideoksigenasi menghasilkan hidrokarbon C18. Karena menurut Zhang dkk (2014), rasio H_2 /minyak penting diperhatikan karena trigliserida terdiri dari rantai asam lemak tidak jenuh (C18:1) seperti yang juga yang ditemukan pada minyak bintaro.

Gambar 4.17 menunjukkan pengaruh temperatur terhadap yield gasolin/kerosin/gas oil yang dikelompokkan berdasarkan jumlah atom C (karbon) pada hidrokarbon dalam range gasolin (C5-C8), hidrokarbon dalam range kerosin (C9-C13), dan hidrokarbon dalam range gas oil (C14-C22). Gambar 4.17(a) menunjukkan yield gas oil meningkat tajam dari 12-42 %area dengan meningkatnya temperatur dari 325-350 °C. Yield hidrokarbon range gas oil mencapai nilai maksimum (61 %area) pada temperatur reaksi 375 °C yang didominasi oleh n-parafin (C14-C22). Selanjutnya yield kerosin berkurang dari 12-5 %area seiring dengan meningkatnya temperatur dari 375-400 °C. Pada range temperatur ini, yield gas oil juga menurun tajam dari 61-42,5 %area. Hal ini kemungkinan disebabkan karena aktivitas cracking meningkat dengan meningkatnya temperatur hingga 400 °C sehingga yield produk cair berkurang dan yield gas hidrokarbon meningkat.

Yield gas oil meningkat tajam dari 21,8-70 %area dengan meningkatnya temperatur dari 325-350 °C, seperti terlihat Gambar 4.17(b). Yield gas oil maksimum ini diperoleh pada 350 °C. Peningkatan temperatur dari 375-400 °C menyebabkan yield gas oil berkurang dari 66-30 %area dan yield kerosin berkurang dari 12-3 %area. Penurunan ini kemungkinan diakibatkan karena terjadinya cracking terhadap hidrokarbon (C18-C23) menjadi kerosene (C10-C13) (Zheng,dkk, 2015) atau menjadi gas hidrokarbon. Oleh karena itu, reaksi dekarboksilasi/ decarbonilasi baik terjadi pada temperatur diatas 300 °C (Sotelo-Boyás dkk, 2011; Zheng,dkk, 2015). Gas oil (<1%) hanya diperoleh pada temperatur 300 °C.

Sama seperti profil yield produk cair yang terlihat pada gambar sebelumnya, Gambar 4.17(c) menunjukkan peningkatan gas oil dari 28-64 %area

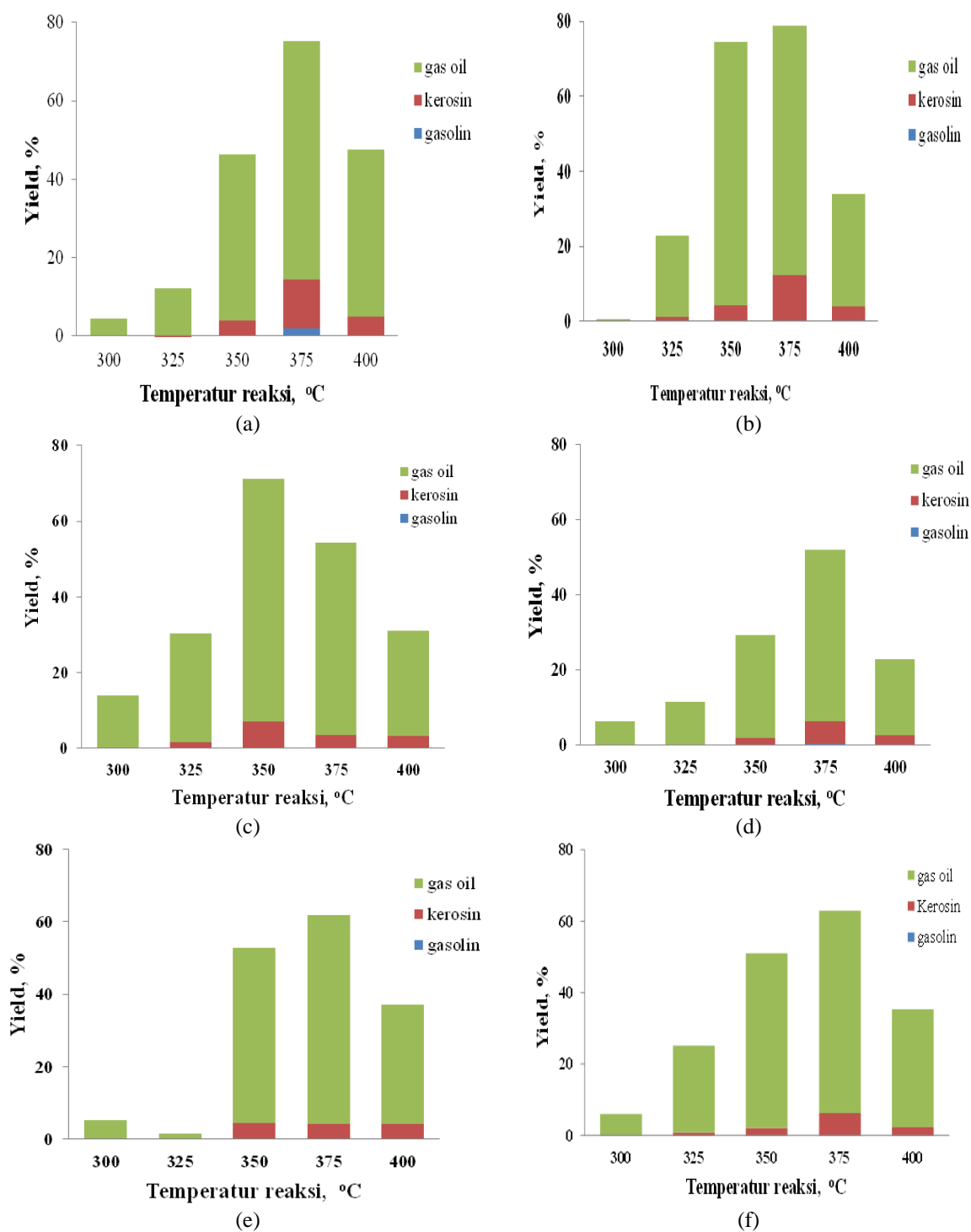
dalam range temperatur 325– 350 °C. Yield gas oil maksimum diperoleh pada 350 °C. Hal ini menunjukkan terjadinya proses pemutusan ikatan C=O (gugus karbonil) menjadi senyawa n-parafin, olefin, sikloparafin dan aromatik pada range temperatur tersebut.

Dari interpretasi Gambar 4.17(a)-(c) sebelumnya dapat dikatakan bahwa penambahan rasio logam Ni/Co pada katalis Co-Ni/HZSM-5 dapat menurunkan temperatur reaksi dari 375 °C menjadi 350 °C untuk mendapatkan yield gas oil dengan nilai maksimum.

Hal berbeda terlihat saat %loading logam ditingkatkan pada katalis Co-Ni/HZSM-5. Pengaruhnya dapat dilihat pada Gambar 4.17(d)-(f). Pada temperatur reaksi 375 °C yield gasoil dapat mencapai nilai maksimum. Fenomena ini terjadi karena kemungkinan pada temperatur ini sisi aktif logam meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah logam yang diimpregnasikan pada HZSM-5. Gambar 4.17(d) menunjukkan yield gas oil meningkat dari 27 – 45 %area dengan meningkatnya temperatur dari 350-375 °C. Temperatur reaksi dinaikkan hingga mencapai 400 °C dan pada kenyataannya gas oil berkurang menjadi 20 %area.

Hal yang cukup menarik terlihat pada Gambar 4.17(e). Peningkatan gas oil yang sangat berarti terjadi pada temperatur 325-350 °C yaitu dari 1-48 %area. Pada kenaikan temperatur dari 350-375 °C, yield gas oil sedikit mengalami peningkatan. Yield gas oil mencapai nilai maksimum 57 %area pada temperatur 375 °C. Selanjutnya yield gas oil kembali menurun saat temperatur reaksi 400 °C. Peningkatan temperatur dari 300-375 °C juga menyebabkan yield gas oil meningkat dari 6-56 %area seperti yang diamati pada Gambar 4.17(f).

Dari interpretasi Gambar 4.17(d)-(f) sebelumnya dapat dikatakan bahwa penambahan jumlah loading logam tidak dapat menurunkan temperatur reaksi 375 °C untuk mendapatkan yield gas oil maksimum. Selain itu yield gas oil yang dihasilkan sedikit lebih rendah dari katalis yang kinerja nya telah dipaparkan pada Gambar 4.17(a)-(c). Tabel 4.6 memperlihatkan performa masing-masing tipe katalis pada hydrocracking minyak bintaro pada suhu 375 °C.



Gambar 4.17 Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield gasolin/kerosin/gasoil dengan menggunakan katalis ((a) Co-Ni/HZSM-5_1, (b) Co-Ni/HZSM-5_2, (c) Co-Ni/HZSM-5_3 (d) Co-Ni/HZSM-5_4, (e) Co-Ni/HZSM-5_5, (f) Co-Ni/HZSM-5_6; tekanan reaktor 15-25 bar.

Pengaruh rasio Ni/Co terhadap konversi dan selektivitas parafin

Logam Co dan Ni yang diimpregnasikan pada zeolit HZSM-5 adalah sisi aktif untuk proses deoksigenasi minyak bintang. Menurut Cheng dkk (2014), deoksigenasi asam lemak yang diturunkan dari minyak nabati pada katalis Ni atau Co masing-masing dicapai dengan melalui jalur reaksi dekarboksilasi dan/atau dekarbonilasi.

Tabel 4.6. Performa katalis Co-Ni/HZSM-5 dengan berbagai variasi rasio Ni/Co terhadap produk cair yang dihasilkan

Katalis	Rasio berat Ni/Co	Suhu ^a	Konversi	Selektivitas parafin (%)	Selektivitas asam palmitat (%)	Rasio C17/C18	Derajat hydrocracking	Derajat polimerisasi
Co-Ni/HZSM-5_1	0.62	375	99,93	61,16	2,9	6,10	0,12	0,099
Co-Ni/HZSM-5_2	4.66	375	99,94	73,48	-	8,73	0,12	0,057
Co-Ni/HZSM-5_3	4.45	350 ^a	100	65,87	-	6,42	0,16	0,040
	4.45	375	99,87	86,00	5.85	8,08	0,11	0,140
Co-Ni/HZSM-5_4	1.53	375	99,97	59,66	-	4,97	0,09	0,097
Co-Ni/HZSM-5_5	6.23	375	100	66,85	-	9,05	0,04	0,060
Co-Ni/HZSM-5_6	6.61	375	99,95	90,10	-	8.86	0,16	0,110

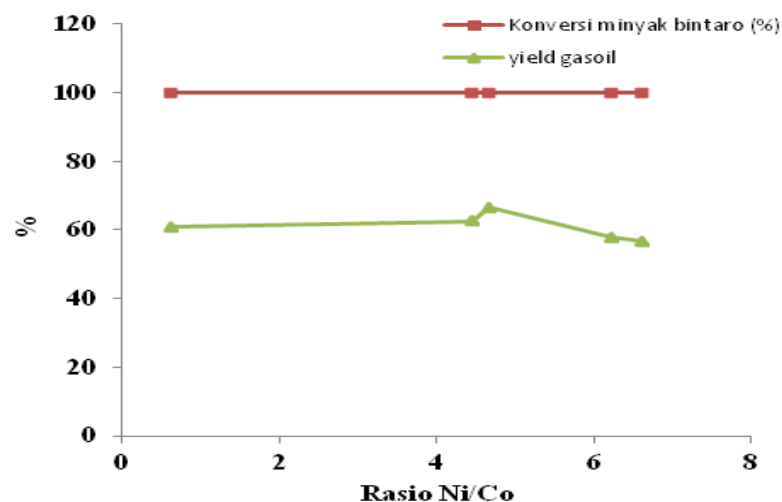
^asuhu reaksi dipilih berdasarkan kadar asam karboksilat mendekati nol

Tabel 4.6 menunjukkan konversi tertinggi diperoleh selama reaksi hydrocracking minyak bintang dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5_3 pada 350 °C dan Co-Ni/HZSM-5_5 pada 375 °C. Pada kenyataannya, jumlah hidrokarbon yang dihasilkan dipengaruhi oleh rasio Ni/Co sehingga selektivitas parafin mempunyai nilai yang bervariasi untuk setiap komposisi katalis. Adapun selektivitas parafin dengan angka tertinggi diperoleh saat katalis Co-Ni/HZSM-5_6 digunakan pada proses hydrocracking. Hal ini menunjukkan bahwa aktivitas hidrogenasi dari sisi logam berlangsung baik pada 375 °C. Hal ini bersesuaian dengan hasil yang telah dipaparkan pada Gambar 4.16. Asam karboksilat (*octanoic acid*/ $C_8H_{16}O_2$ dan *n-decanoic acid*/ $C_{10}H_{20}O_2$) yang masih terdeteksi pada produk cair biofuel menunjukkan besar aktivitas hidrogenasi dari logam terhadap asam oleat. Derajat hydrocracking mempunyai nilai yang hampir sama untuk setiap komposisi katalis yaitu sekitar 0,1-0,16. Hal ini menunjukkan laju pembentukan hidrokarbon $C < 15$ sedikit dipengaruhi oleh rasio Ni/Co. Sebaliknya, derajat polimerisasi dipengaruhi oleh rasio Ni/Co. Pada rasio Ni/Co=4,45 dengan derajat polimerisasi 0,04, produk cair biofuel didominasi oleh n-parafin pada range C15-C18. Hal ini menunjukkan bahwa hidrokarbon

C_{>18} merupakan senyawa minor. Sebaliknya, saat rasio Ni/Co=6,61 dengan derajat polimerisasi 0,11, hidrokarbon C_{>18} sedikit banyak ditemukan terkandung dalam produk cair biofuel. Berdasarkan pertimbangan derajat hydrocracking yang tinggi, derajat polimerisasi yang rendah, konversi yang tinggi dan dilaksanakan pada temperatur reaksi yang rendah (350 °C), maka katalis Co-Ni/HZSM-5_3 adalah merupakan katalis yang terbaik.

Berdasarkan hasil GCMS dari produk cair biofuel yang dihasilkan, rasio Ni/Co pada katalis Co-Ni/HZSM-5 cukup mempengaruhi selektivitas paraffin, dan rasio C₁₇/C₁₈, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.6. Kandungan hidrokarbon semua produk cair hasil hydrocracking minyak bintaro dengan katalis Co-Ni/HZSM-5 dengan rasio berat Ni/Co yang bervariasi didominasi oleh n-parafin yaitu pentadecana (C₁₅H₃₂) dan heptadecana (C₁₇H₃₆).

Gambar 4.18 menunjukkan bahwa peningkatan rasio Ni/Co tidak mempengaruhi konversi yang dicapai karena terlihat nilai konversi yang dicapai berkisar antara 99-100%. Pada rasio Ni/Co dari 0,6-4,4, yield gas oil mencapai nilai sekitar 60%. Selanjutnya yield gasoil berkurang dari 66-56 % seiring dengan peningkatan rasio Ni/Co dari 4,5-6,5. Hal ini menunjukkan bahwa konversi ini hanya sebagai fungsi dari parameter proses yaitu temperatur. Sedangkan yield gas oil tidak hanya sebagai fungsi parameter proses tetapi juga sebagai fungsi komposisi katalis.



Gambar 4.18 Pengaruh rasio berat Ni/Co terhadap konversi dan yield gas oil pada 375 °C

4.3.3 Pengaruh Penggunaan Support Hierarchical HZSM-5

Sebelumnya telah dibahas hasil produk hydrocracking minyak bintaro dengan menggunakan katalis Co-Ni berbasis HZSM-5. Untuk melihat pengaruh support berbasis hierarchical HZSM-5, Tabel 4.7 menunjukkan pengaruh tersebut.

Tabel 4.7 Performa katalis pada hydrocracking minyak bintaro dengan katalis berbasis hierarchical HZSM-5

Katalis hierarchical HZSM-5	Rasio berat Ni/Co	Suhu ^a	Konversi	Selektivitas parafin (%)	Selektivitas asam palmitat	Rasio C17/C18	Derajat hydrocracking	Derajat polimerisasi
Co-Ni/HZSM-5meso_1	1,27	350	32	37	27	0	0,056	0,29
Co-Ni/HZSM-5meso_2	1,65	350	24	38,7	27,4	0	0,060	0,36

^asuhu reaksi dipilih berdasarkan kadar asam karboksilat mendekati nol

Pengaruh rasio berat Ni/Co dan support berbasis hierarchical HZSM-5 tidak memberikan pengaruh cukup berarti terhadap derajat hydrocracking. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa hidrokarbon ($C < 15$) belum optimal terbentuk pada temperatur 350 °C ini. Sebaliknya, sejumlah besar hidrokarbon ($C > 18$) terbentuk yang ditandai dengan tingginya derajat polimerisasi. Dapat dikatakan bahwa hydrocracking minyak bintaro dengan katalis Co-Ni berbasis HZSM-5 (struktur mikropori) dapat memberikan konversi, selektivitas parafin dan derajat hydrocracking yang lebih baik dibandingkan dengan katalis Co-Ni berbasis hierarchical HZSM-5 (struktur mikro-mesopori).

4.3.4 Kinetika reaksi jalur reaksi hydrocracking minyak bintaro

Prediksi mekanisme reaksi hydrocracking minyak bintaro

Berdasarkan hasil analisa GC-MS terhadap biofuel minyak bintaro yang ditabulasikan pada Tabel 4.5, kajian kimia dan mekanisme reaksi yang terlibat selama reaksi hydrocracking dapat dipelajari melalui proses investigasi kinetika dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5_3. Hal yang perlu ditekankan disini adalah pembentukan asam karboksilat merupakan tahap yang penting untuk produksi biofuel yang kaya hidrokarbon dari minyak nabati.

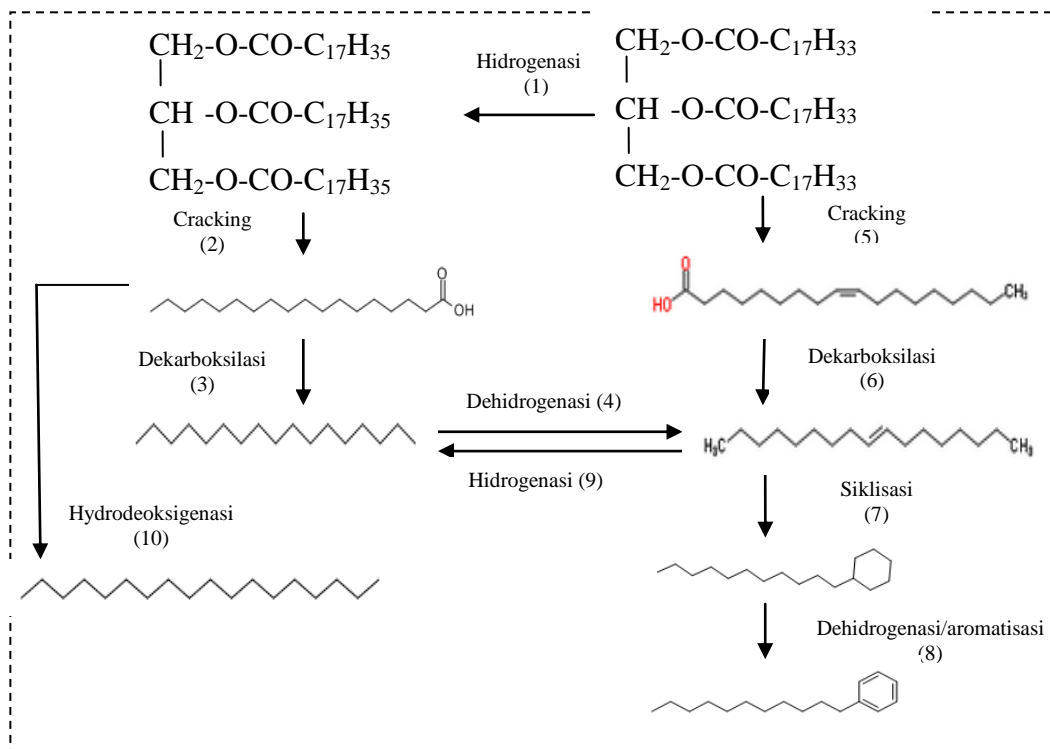
Da Rocha Filho dkk (1993) telah melaporkan mekanisme secara umum pembentukan alkana, sikloalkana, alkilbenzena dan asam karboksilat dari hydrocracking minyak nabati dengan katalis $NiMo/Al_2O_3$. Gambar 4.19

menunjukkan jalur reaksi hydrocracking minyak bintaro dengan katalis Co-Ni/HZSM-5 yang memperlihatkan pembentukan senyawa parafin, sikloparafin, aromatik, olefin dan asam karboksilat. Heptadecana ($C_{17}H_{36}$) dan pentadecana ($C_{15}H_{32}$) sebagai komponen berlimpah dalam biofuel digunakan untuk menggambarkan mekanisme reaksi ini.

Dari Gambar 4.19, senyawa hidrokarbon yang terbentuk sebagai komponen biofuel dapat melalui penjelasan jalur reaksi, yaitu :

1. Pembentukan pentadecane ($C_{15}H_{32}$) dominan terlihat melalui rute 1-2-3 melalui pembentukan intermediate asam palmitat ($C_{15}H_{31}COOH$).
2. Berdasarkan kenyataan bahwa hidrogenasi tidak berjalan sempurna pada temperatur tertentu, asam lemak tidak jenuh yang bersesuaian akan terbentuk sebagai produk intermediate. Pembentukan heptadecana ($C_{17}H_{36}$) dominan terlihat pada rute 5-6-9 melalui pembentukan intermediate asam oleat dan 8-heptadecene.
3. Setelah senyawa parafin terbentuk (C_{15} dan C_{17}) sebagai produk utama yang berlimpah dari reaksi hydrocracking keseluruhan, sejumlah kecil parafin (C_{15}) mengalami dehidrogenasi secara termal dan/atau secara katalitik membentuk senyawa olefin (rute 4) yang pada akhirnya akan menjadi senyawa siklik yang bersesuaian (n-nonylcyclohexane/ $C_{15}H_{30}$) melalui siklisasi (rute 7).
4. Hasil dehidrogenasi/aromatisasi senyawa siklik pada rute 8 akan menghasilkan n-nonylbenzene ($C_{15}H_{24}$) dan n-undecylbenzene ($C_{17}H_{28}$). Namun senyawa ini tidak terdeteksi dalam produk cair hasil hydrocracking minyak bintaro. Begitu juga n-undecylcyclohexane ($C_{17}H_{34}$) tidak ditemukan yang merupakan hasil siklisasi senyawa olefin (8-heptadecene). Senyawa ini akan dapat diamati pada produk cair hasil hydrocracking minyak kemiri sunan (lihat sub bab 4.4). Fenomena yang terjadi ini memperlihatkan adanya pengaruh derajat kejenuhan asam lemak penyusun minyak bintaro dan minyak kemiri sunan.

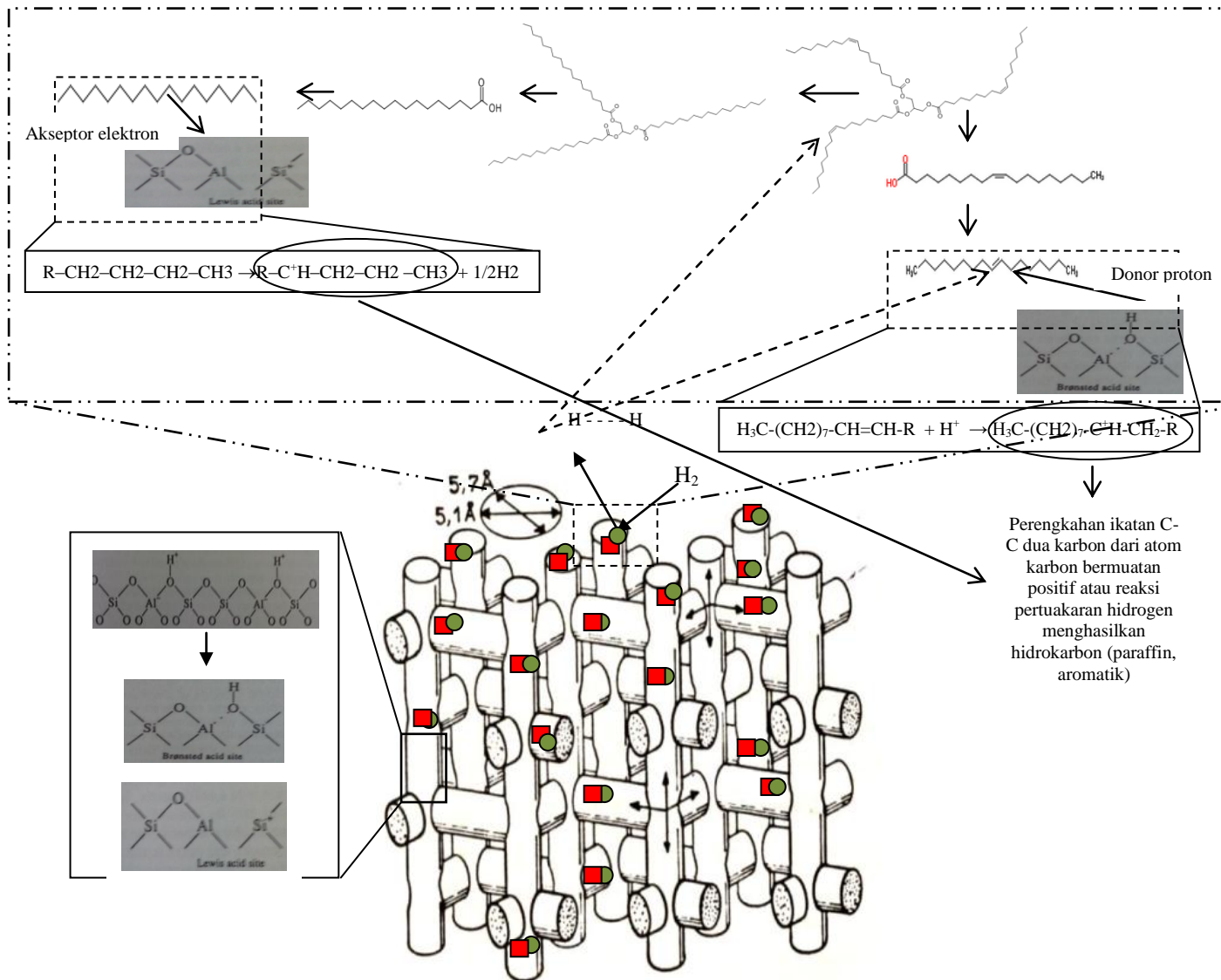
Dibawah kondisi hidrogen



Gambar 4.19 Mekanisme reaksi hydrocracking minyak bintaro dengan katalis Co-Ni/HZSM-5 (*rumus bangun molekul* menunjukkan senyawa produk yang diamati dalam biofuel yang dihasilkan dalam range waktu reaksi 30-210 menit berdasarkan hasil analisa GCMS); $C_{17}H_{36}$ = heptadecana, $C_{18}H_{38}$ = oktadecana, $C_{17}H_{34}$ = undecylcyclohexane dan 8-heptadecene, $C_{17}H_{33}COOH$ = asam oleat, $C_{17}H_{35}COOH$ = asam stearat.

Peran logam dan support terhadap jalur hydrocracking minyak bintaro

Berdasarkan hasil eksperimen hydrocracking minyak bintaro dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 (Tabel 4.6), aktivitas hidrogenasi terhadap ikatan rangkap trigliserida meningkat dengan peningkatan rasio Ni/Co. Peningkatan aktivitas ini terlihat berdasarkan pada selektivitas asam palmitat (produk intermediate) yang berkurang seiring dengan peningkatan rasio Ni/Co. Dapat dikatakan bahwa penambahan rasio logam Ni/Co pada HZSM-5 dapat mempromosikan aktivitas hidrogenasi lebih tinggi. Gambar 4.20 memperlihatkan gabungan peran logam (Co dan Ni) dan HZSM-5 secara umum pada mekanisme reaksi hydrocracking minyak bintaro dengan katalis Co-Ni/HZSM-5 dibawah kondisi hidrogen.



Gambar 4.20 Mekanisme reaksi hydrocracking trigliserida minyak bintaro menjadi asam palmitat dengan katalis Co(■)Ni(●)HZSM-5

Gambar 4.20 menjelaskan tentang peran logam dan zeolit HZSM-5 dalam proses hydrocracking minyak bintaro menjadi hidrokarbon kaya parafin. Logam Co dan Ni diilustrasikan setengah berhimpit karena logam nikel akan mereduksi partikel CoO menjadi logam Co sehingga fasa logam terdispersi dengan baik pada pori atau permukaan HZSM-5. Adapun HZSM-5 memiliki dua sisi asam yaitu sisi asam Bronsted dan sisi asam Lewis. Mekanisme reaksi ini dapat diawali dengan hidrogen yang teradsorpsi pada permukaan logam nikel. Ikatan sigma H_2 putus dan ikatan logam-H terbentuk. Kemungkinan pertama jalur reaksi yang

terjadi adalah triolein yang teradsorpsi pada permukaan logam dan berikatan dengan orbital kosong dari logam. Molekul triolein yang teradsorpsi ini bergerak-gerak pada permukaan logam dan akhirnya bertabrakan dengan atom H yang berikatan pada permukaan logam sehingga menghasilkan tristearat. Tristearat mengalami cracking menghasilkan asam stearat. Selanjutnya asam stearat mengalami dekarboksilasi menjadi heptadecana (C17). Senyawa parafin ini nantinya akan memberikan pasangan elektron ke sisi asam Lewis sehingga menghasilkan ion carbenium. Selanjutnya ion carbenium ini akan mengalami perengkahan ikatan C-C atau pertukaran hidrogen menghasilkan hidrokarbon.

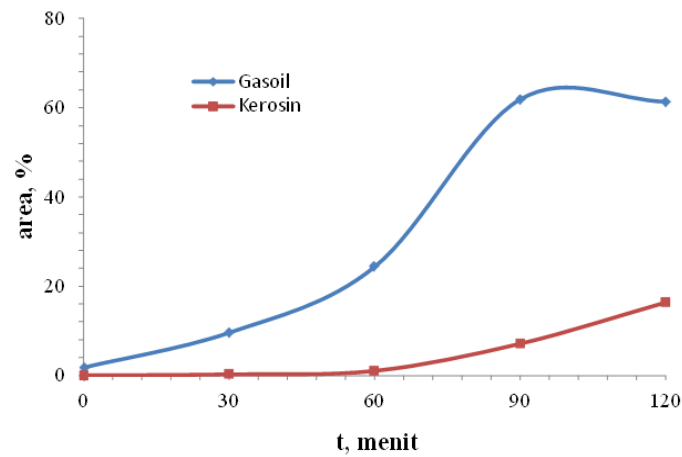
Kemungkinan kedua jalur reaksi yang terjadi adalah triolein mengalami cracking menjadi asam oleat dan selanjutnya asam oleat ini mengalami dekarboksilasi menghasilkan senyawa heptadecene. Sisi asam Bronsted mendonorkan proton ke heptadecene untuk menghasilkan ion carbenium. Akhirnya ion carbenium ini akan mengalami perengkahan ikatan C-C atau pertukaran hidrogen menghasilkan hidrokarbon.

Model kinetika reaksi hydrocracking minyak bintaro

Berdasarkan mekanisme reaksi yang dijelaskan sebelumnya, reaksi dekarboksilasi asam lemak jenuh dan tidak jenuh merupakan reaksi yang dominan dalam pembentukan hidrokarbon alkana, sikloalkana, dan aromatik. Keberadaan ikatan rangkap pada struktur trigliserida memperlihatkan bahwa tahap hidrogenasi merupakan reaksi mula-mula untuk memperoleh asam lemak jenuh. Setelah itu, asam lemak jenuh ini mengalami penghilangan molekul oksigen (dekarboksilasi) menghasilkan produk cair hidrokarbon (biofuel).

Peningkatan waktu reaksi menyebabkan terjadi peningkatan jumlah fraksi gasoil untuk hydrocracking minyak bintaro meningkat hingga mencapai nilai maksimum pada titik tertentu dan selanjutnya menurun (Gambar 4.21). Hal ini menunjukkan bahwa proses cracking lanjutan fraksi gasoil (C14-C22) terjadi sehingga terbentuk fraksi dengan rantai karbon yang lebih pendek (C11-C13) yang lebih banyak. Kemungkinan terbentuknya rantai karbon C5-C10 cukup besar terjadi. Namun hal ini tidak dapat diamati pada produk cair biofuel, karena

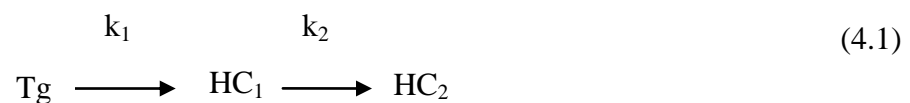
kemungkinan produk cair ini sudah menjadi gas selama proses cracking seiring dengan meningkatnya waktu reaksi.



Gambar 4.21 Pengaruh waktu reaksi terhadap yield produk cair biofuel

Komposisi asam lemak minyak bintaro paling berlimpah adalah asam oleat. Pembagian lump ini berdasarkan penelusuran terhadap rumusan kinetika yang dilaporkan oleh Ayodele dkk (2015) dan Meier dkk (2015). Berdasarkan data-data percobaan kinetika yang diperoleh, berikut ini beberapa asumsi yang dirumuskan untuk model kinetika reaksi, yaitu

1. Persamaan reaksi hydrocracking trigliserida minyak bintaro dapat dirumuskan yaitu persamaan 4.1 yaitu reaksi seri.



Model kinetika berbasis *chemical lumps* sehingga produk cair hydrocracking dibagi menjadi lump berdasarkan jumlah atom karbon yaitu *heavy hydrocarbon*/HC₁ (C15-C22), trigliserida minyak bintaro (Tg) yang tidak bereaksi (yaitu asam oleat/AO)), serta *light hydrocarbon*/HC₂ (C12-C14).

2. Reaktor beroperasi secara isothermal pada 350 °C
3. Semua reaksi terjadi pada interface permukaan katalis-cairan
4. Reaksi kimia mengontrol reaksi ini (persamaan 4.1) dengan pertimbangan katalis yang dipakai dalam bentuk powder halus dengan luas permukaan 275,297 m²/g. Hal ini menyebabkan Modulus Thiele menjadi sangat kecil artinya sistem berada pada kondisi “strong diffusional” (Modulus Thiele (mL) yang diperoleh adalah 0,00001 (perhitungan terlampir) dengan ketentuan jika

nilai $mL < 0,4$ maka effectiveness factor ≈ 1 yang menunjukkan bahwa reaksi kimia mempunyai pengaruh pada reaksi (Levenspiel,1999). Proses difusi reaktan dari fasa ruang fluida reaktan ke permukaan eksternal dan dari pori katalis ke permukaan internal katalis berlangsung sangat cepat sehingga tahap ini dapat diabaikan. Adapun reaksi kimia di permukaan katalis berjalan lambat, maka regim ini yang mengontrol keseluruhan proses kimia pada katalis.

Atas dasar asumsi tersebut maka manipulasi kinetika pada sistem di atas dapat dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
 -r_{Tg} &= \frac{dC_{Tg}}{dt} = -k_1 C_{Tg} \\
 \frac{dC_{Tg}}{dt} &= -k_1 C_{Tg0} (1 - X_{Tg}) \\
 \frac{dC_{Tg0}(1 - X_{Tg})}{dt} &= -k_1 C_{Tg0} (1 - X_{Tg}) \\
 -\ln(1 - X_{Tg}) &= k_1 t
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

Persamaan 4.2 dapat disusun menjadi

$$\begin{aligned}
 \ln \frac{C_{Tg0}}{C_{Tg}} &= -k_1 t \\
 C_{Tg} &= C_{Tg0} e^{-k_1 t}
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

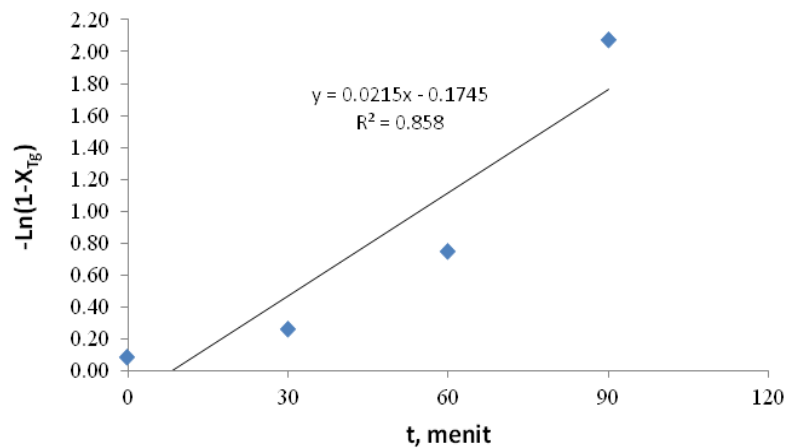
$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{HC-1}}{dt} &= k_1 C_{Tg} - k_2 C_{HC-1} \\
 \frac{dC_{HC-1}}{dt} + k_2 C_{HC-1} &= k_1 C_{Tg0} e^{-k_1 t} \\
 C_{HC-1} &= k_1 C_{Tg0} \left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} + \frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right)
 \end{aligned} \tag{4.4}$$

$$t_{\max} = \frac{\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{k_2 - k_1} \tag{4.5}$$

$$C_{HC_1\max} = C_{TgO} \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}}$$

$$\frac{C_{HC_1\max}}{C_{TgO}} = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2-k_1}} \quad (4.6)$$

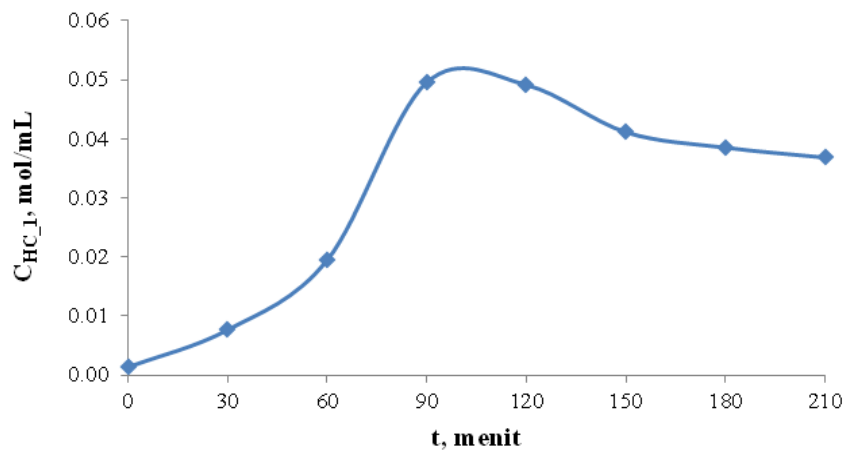
Dari persamaan (4.2) diperoleh Gambar 4.22 yang menunjukkan linearitas hubungan $-\ln(1-X_{Tg})$ terhadap waktu. Slope grafik merupakan nilai k_1 sebesar $21,5 \times 10^{-3}$ (1/menit). Hasil ini menunjukkan reaksi adalah reaksi orde satu. Adapun nilai X_{Tg} diperoleh dari persamaan 3.3 dengan data perhitungan seperti dalam lampiran.



Gambar 4.22 Hubungan $-\ln(1-X_{Tg})$ terhadap waktu reaksi

Nilai k_2 dapat diperoleh dari persamaan (4.6) dengan menentukan terlebih dahulu nilai $C_{HC_1\max}$. Dari Gambar 4.23 diperoleh $C_{HC_1\max} = 0.0571$ mol/mL. *Heavy hidrokarbon* (C15-C22) mencapai nilai maksimum dan akhirnya menurun karena dikonversi menjadi hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek (C12-C14).

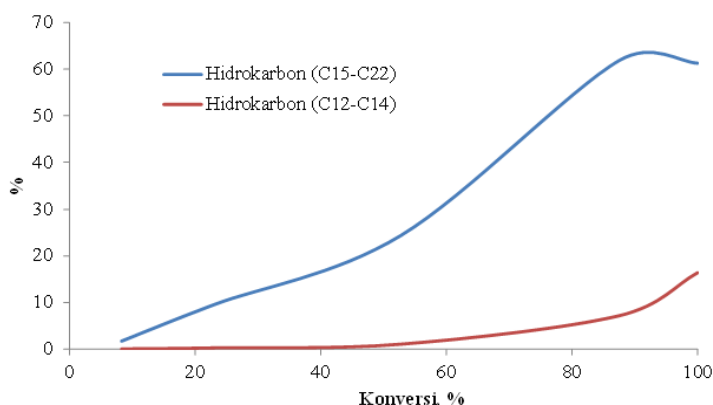
Dari persamaan (4.5) dan (4.6), dan nilai $C_{TgO} = 0,0667$ mol/mL, diperoleh nilai k_2 sebesar $1,054 \times 10^{-3}$ (1/menit).



Gambar 4.23 Hubungan C_{HC_1} (konsentrasi hidrokarbon C15-C22) terhadap waktu reaksi

Nilai $k_1 > k_2$ menunjukkan bahwa reaksi orde satu dibangun oleh k_2 yaitu tahap yang lebih lambat dari tahap lainnya. Dalam suatu reaksi seri, tahap yang lebih lambat berpengaruh besar terhadap laju reaksi keseluruhan. Dapat dikatakan bahwa tahap yang lambat yaitu pembentukan hidrokarbon (C12-C14) merupakan tahap pengontrol reaksi. Laju pembentukan hidrokarbon C15-C22 lebih cepat dibandingkan tahap laju pembentukan hidrokarbon C12-C14.

Gambar 4.24 menunjukkan bahwa hidrokarbon C15-C22 telah terbentuk sekitar 1,5 %area pada saat konversi mencapai 8%. Pembentukan hidrokarbon ini mencapai nilai maksimum (62 %area) pada saat konversi menacapai 87%. Sedangkan hidrokarbon C12-C14 mengalami kenaikan cukup berarti pada saat konversi mencapai 100%. Hal ini menunjukkan semua asam karboksilat (didominasi oleh asam palmitat) yang merupakan hasil perengkahan dan deoksigenasi terkonversi mendekati sempurna menjadi hidrokarbon.



Gambar 4.24 Hubungan konversi terhadap yield hidrokarbon

4.4 Hydrocracking Minyak Kemiri Sunan

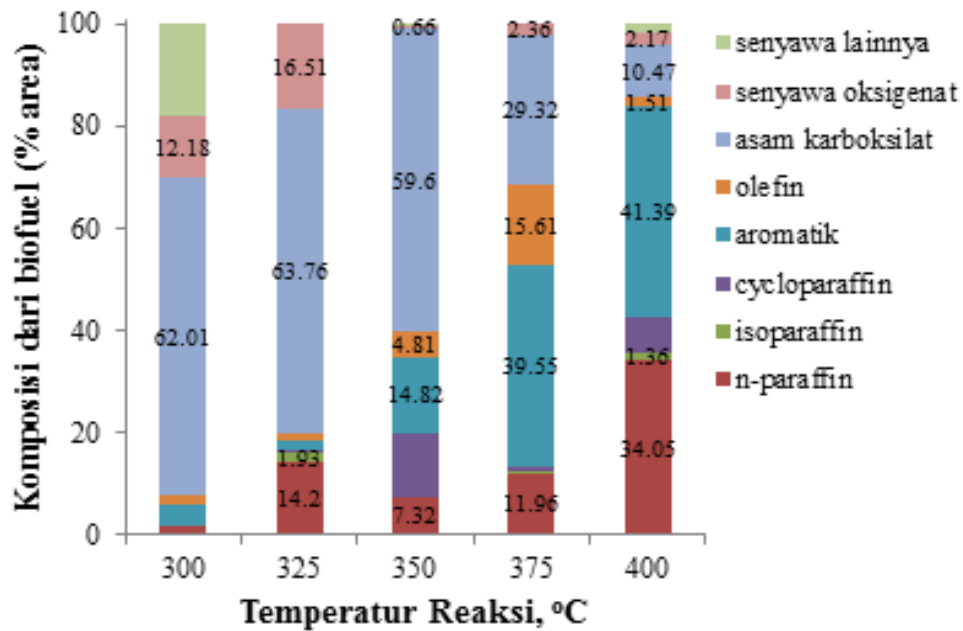
4.4.1 Produk cair hidrokarbon (biofuel minyak kemiri sunan)

Analisa GC-MS

Berdasarkan studi terdahulu (Al-Muttaqi-tesis, 2016), produk cair hasil hydrocracking minyak kemiri sunan dengan menggunakan variasi rasio Ni/Co pada katalis Co-Ni/HZSM-5 mengandung aromatik yang berlimpah. Paraffin yang merupakan senyawa yang diharapkan dalam biofuel masih sangat sedikit terbentuk. Gambar 4.25 menunjukkan pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel untuk katalis Co-Ni/HZSM-5. Adanya asam karboksilat menunjukkan proses cracking sudah berlangsung pada 300-400 °C ini dengan bantuan site asam pada katalis zeolit. Konversi asam karboksilat menjadi senyawa hidrokarbon lebih disukai terjadi pada $T > 375$ °C. Rute reaksi dekarboksilasi/dekarbonilasi lebih disukai terjadi pada 400 °C dan pada loading 5% dengan rasio logam Co:Ni = 1:2 karena terlihat terjadi peningkatan jumlah n-parafin cukup tinggi.

Tingginya aromatik menunjukkan reaksi aromatisasi mendominasi reaksi hydrocracking. Reaksi aromatisasi terjadi pada katalis yang menggunakan zeolit HZSM-5 terhadap olefin, melalui proses dehidrogenasi (Zheng dkk, 2015), sehingga jumlah olefin selanjutnya akan semakin berkurang. Rute reaksi dominan yang bervariasi yang terjadi pada temperatur yang berbeda menunjukkan begitu kompleksnya reaksi dalam proses hydrocracking. Hal ini perlu dipertimbangkan untuk mendapatkan komponen hidrokarbon yang diinginkan, maka kontrol dilakukan terhadap komposisi katalis zeolit, rasio berat katalis dan minyak, tekanan H_2 , dan temperatur reaksi. Penentuan komposisi hidrokarbon ini berguna untuk memberikan informasi untuk mengevaluasi sifat biofuel seperti cetane number (Kim dkk, 2013). Senyawa aromatik terbentuk lebih banyak jumlahnya dan jenis senyawanya bervariasi. Hal ini bersesuaian dengan yang dinyatakan oleh Rogelio Sotelo-Boyás dkk (2011), bahwa dengan adanya sisi asam yang kuat pada zeolit akan dapat mempromosikan reaksi isomerisasi dan siklisasi. Hingga temperatur reaksi 400 °C ini, rute reaksi yang mendominasi dalam proses hydrocracking adalah reaksi siklisasi dan aromatisasi.

Keberadaan senyawa olefin juga menunjukkan reaksi dekarbonilasi mendominasi proses hydrocracking. Selain itu konsumsi H_2 yang cukup (rasio H_2 /minyak) juga mempengaruhi transformasi senyawa alkena menjadi cycloalkana/naphthene dan mempromosikan reaksi hidrideoksigenasi menghasilkan n-paraffin. Adanya senyawa cycloparaffin dan aromatic hidrokarbon yang mendominasi komposisi biofuel sehingga limbah komposisi pentadecane (C15), hexadecane (C16) dan heptadecane (C17) berkurang. Hal ini menunjukkan reaksi aromatisasi dan siklisasi mendominasi pada temperatur ini. Temperatur tinggi juga diperlukan untuk isomerisasi paraffin dibandingkan reaksi deoksigenasi asam lemak dan dua reaksi ini dipromosikan dengan adanya kenaikan temperatur, seperti juga yang dilaporkan oleh Wang dkk (2014). Goonradat dkk dalam Wang dkk (2014) menyatakan bahwa reaksi cracking sama dengan isomerisasi dengan mekanisme umum hydrocracking n-alkana (n-paraffin) adalah sebagai berikut : (1). Mula-mula, n-alkana mengalami reaksi dehidrogenasi pada site logam untuk menghasilkan n-alkena (olefin), (2). Lalu alkena bergerak ke site asam dan diprotonasi untuk menghasilkan ion n-alkylcarbenium, yang mana disusun ulang dan dicrack melalui β -scission, (3). Selanjutnya ion n- dan iso- alkylcarbenium pendek yang dihasilkan mengalami deprotonasi untuk menghasilkan n- dan iso-alkena, (4). Akhirnya, alkena bergerak ke site logam dan dihidrogenasi untuk menghasilkan n- dan iso-alkana pendek. Berdasarkan mekanisme ini, sisi logam dan sisi asam keduanya bertanggung jawab terhadap aktivitas hydrocracking katalis.

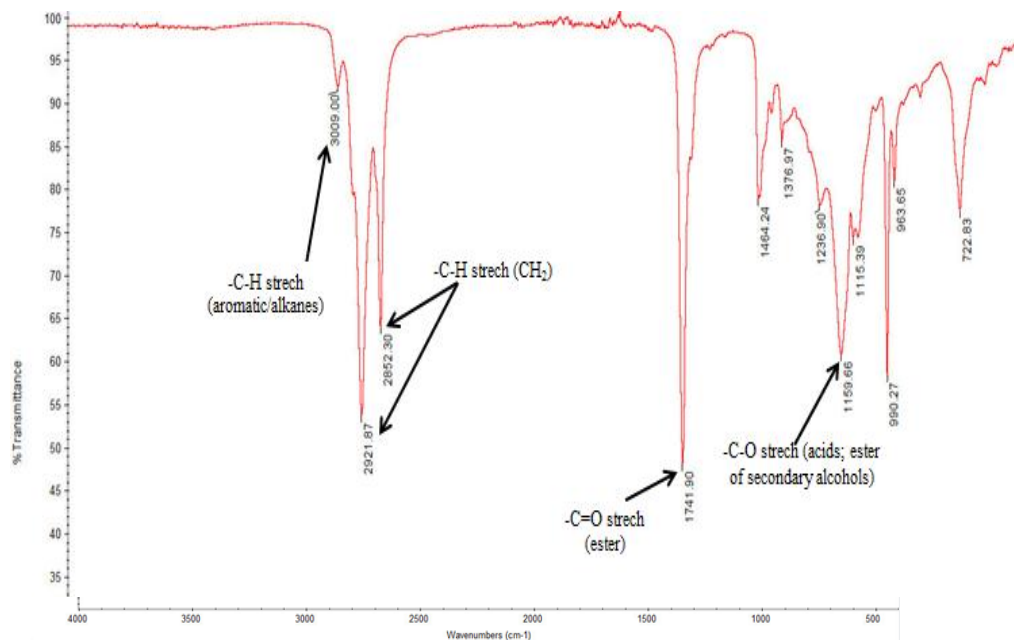


Gambar 4.25 Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel untuk katalis Co-Ni/HZSM-5. (Data dipakai bersama dengan Al-Muttaqii, 2016)

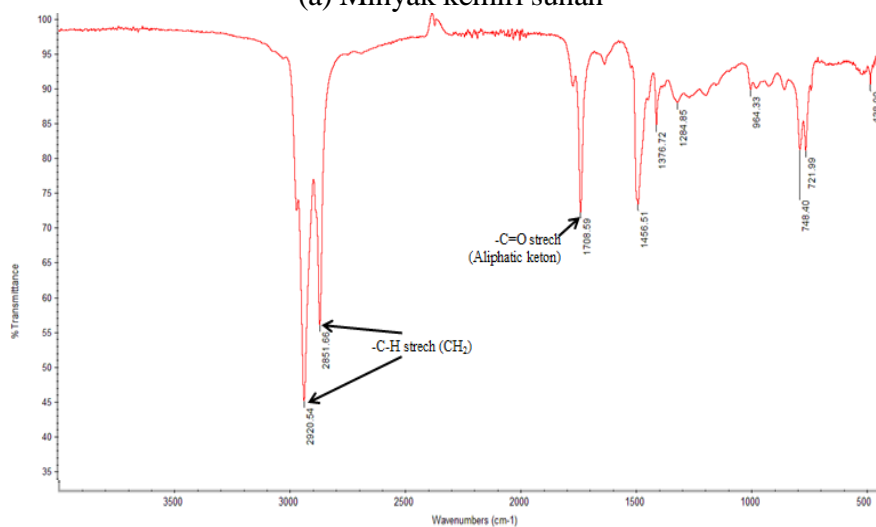
4.4.2 Pengaruh Penggunaan Support Hierarchical HZSM-5

Analisa FTIR

Gambar 4.26 (a) menunjukkan spektra FTIR minyak kemiri yang mempunyai ciri model vibrasi gugus karboksilat yang berlokasi pada 1159.66 cm^{-1} dan 1741.90 cm^{-1} (C-O and C=O bonds). Spektra FTIR produk cair menunjukkan pergeseran sampai frekuensi rendah dari 1741.90 cm^{-1} - 1707.63 cm^{-1} dan pita ester alcohol secondary band hilang (C-O) (Gambar 4.26 (b)).



(a) Minyak kemiri sunan



(b) Produk cair yang diperoleh pada 375 °C selama 2 jam

Katalis Co-Ni/HZSM-5meso

Gambar 4.26 Spektra FTIR

Analisa GCMS

Pengaruh temperatur terhadap komposisi hidrokarbon

Gambar 4.27 menunjukkan pengaruh temperatur terhadap komposisi hidrokarbon biofuel dengan menggunakan variasi rasio Ni/Co pada katalis Co-Ni/HZSM-5. Gambar 4.27(a) menunjukkan peningkatan aromatik dari 23-47 %area seiring dengan meningkatnya temperatur dari 375-400 °C. Peningkatan n-parafin dari 12,7-33 %area juga terjadi pada range temperatur ini. Pengurangan

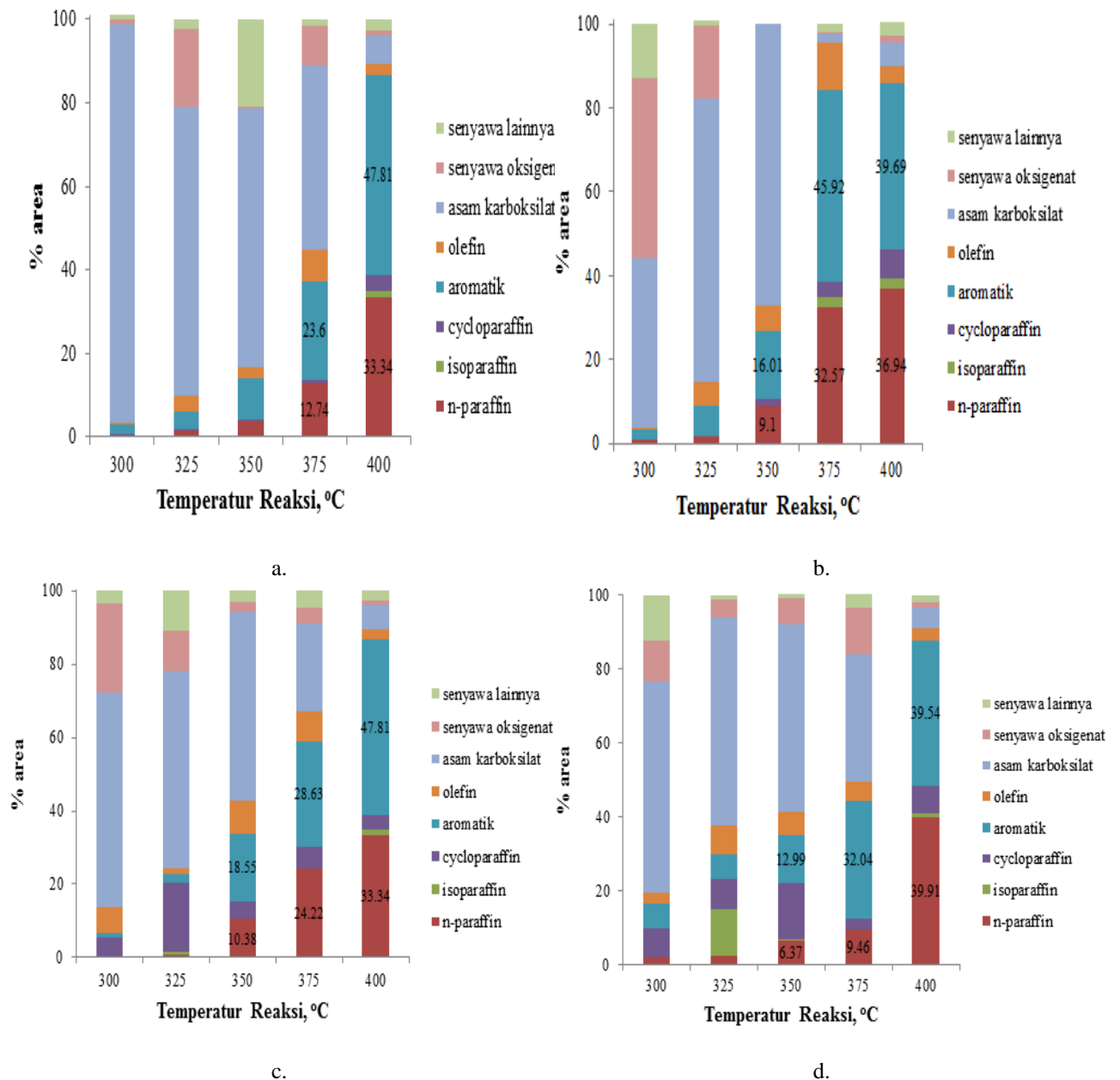
kandungan asam karboksilat dalam jumlah besar dari 44-6 %area juga terjadi pada range temperatur ini. Pada temperatur 400 °C, sejumlah besar hidrokarbon telah terbentuk.

Pengurangan sejumlah besar asam karboksilat dari 67-2 %area terjadi pada kenaikan temperatur 350-375 °C dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2 seperti yang diilustrasikan pada Gambar 4.27(b). Pada temperatur 375 °C, aromatik mencapai nilai maksimum yaitu 45,9 %area. Seiring dengan kenaikan temperatur 350-375 °C, parafin meningkat dari 9-32 %area. Namun demikian terlihat olefin berkurang dari 11-4 %area dengan kenaikan temperatur dari 375-400 °C. Kemungkinan pada temperatur 400 °C, olefin mengalami hidrogenasi menjadi n-parafin sehingga n-parafin mencapai nilai maksimum pada temperatur 400 °C sebesar 36 %area.

Peningkatan sejumlah besar parafin dari 24-33 %area terjadi pada kenaikan temperatur 375-400 °C dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5meso_3 seperti yang diilustrasikan pada Gambar 4.27(c). Kandungan asam karboksilat berkurang dari 23-6 %area dengan meningkatnya temperatur 375-400 °C. Pada temperatur 400 °C, n-parafin mencapai nilai maksimum sebesar 33 %area dan aromatik sebesar 47,8 %area.

Gambar 4.27(d) menunjukkan peningkatan sejumlah besar n-parafin dari 9-39,9 %area dengan kenaikan temperatur dari 375-400 °C. Pengurangan asam karboksilat dari 34-5 %area terjadi pada kenaikan temperatur dari 375-400 °C. Pada temperatur 400 °C, aromatik mencapai nilai maksimum pada 39,5 %area.

Secara keseluruhan, pada temperatur 400 °C keberadaan senyawa yang mengandung oksigen dapat dikurangi hingga mendekati nol. Pengurangan asam karboksilat yang besar terjadi pada kenaikan temperatur dari 375-400 °C. Pada range 300-350 °C, kemungkinan terjadi reaksi pembentukan asam lemak jenuh karena terlihat sejumlah besar asam palmitat yang terdeteksi pada produk cair biofuel. Berdasarkan uraian diatas, dapat dikatakan bahwa peningkatan temperatur dan struktur pori hierarchical pada support mendukung meningkatnya produk parafin dan aromatik.



Gambar 4.27 Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel untuk katalis (a). Co-Ni/HZSM-5meso_1, (b). Co-Ni/HZSM-5meso_2, (c). Co-Ni/HZSM-5meso_3, (d). Co-Ni/HZSM-5meso_4.

Dari hasil distribusi hidrokarbon yang dihasilkan, maka katalis terbaik adalah Co-Ni/HZSM-5meso_2 untuk suhu 375 °C dengan karakteristik biofuel yaitu sedikit mengandung asam karboksilat dan tidak mengandung senyawa oksigenat.

Pengaruh penggunaan support hierarchical HZSM-5 terhadap distribusi senyawa hidrokarbon dalam biofuel juga dapat dilihat berdasarkan paramater yang ditabulasikan pada Tabel 4.8 dan 4.9. Berdasarkan parameter tersebut, katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2 merupakan katalis terbaik untuk produksi biofuel dari hydrocracking minyak kemiri sunan. Hal ini didasarkan atas pertimbangan bahwa katalis ini dapat mencapai konversi 97,8% terhadap asam karboksilat menjadi hidrokarbon pada 375 °C dengan selektivitas asam palmitat mencapai nilai terendah yaitu 2,5 % dan selektivitas n-parafin 72 %. Derajat hydrocracking semua katalis menunjukkan performa yang sama, kecuali katalis Co-Ni/HZSM-5meso_4. Meskipun rasio C15/C16 mencapai nilai maksimum sebesar 26,0 untuk katalis Co-Ni/HZSM-5meso_3, namun selektivitas asam palmitatnya masih tinggi sekitar 10%. Namun secara keseluruhan jika dilihat dari nilai rasio C15/C16 untuk semua katalis, hal ini menunjukkan semua katalis ini mampu mengarahkan reaksi dekarboksilasi sebagai reaksi yang mendominasi proses hydrocracking minyak kemiri sunan sehingga penggunaan konsumsi hidrogen dapat dikurangi. Pada akhirnya, kelayakan ekonomi proses produksi biofuel akan tercapai. Katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2 ini juga terlihat mempunyai aktivitas katalitik yang baik jika dibandingkan dengan katalis lainnya (seperti : HZSM-5, Co-Ni/HZSM-5, HZSM-5meso) pada proses hydrocracking minyak kemiri sunan, seperti diilustrasikan pada Gambar 4.28.

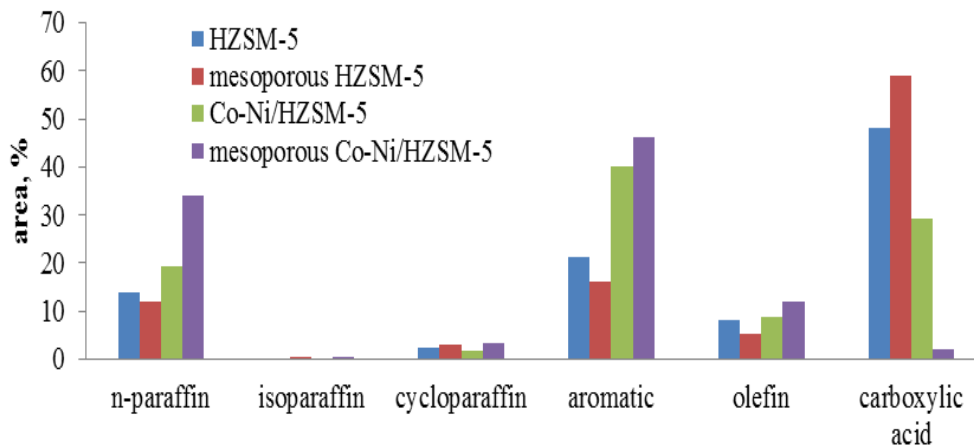
Tabel 4.8 Performa katalis berbasis hierarchical HZSM-5 yang digunakan pada hydrocracking minyak kemiri sunan pada 375 °C

Katalis hierarchical HZSM-5	Rasio Ni/Co (loading logam,%)	Konversi (%)	Selektivitas n-parafin (%)	Selektivitas aromatic (%)	Selektivitas asam palmitat (%)	Rasio C15/C16 ^a	Derajat hydrocracking	Derajat polimerisasi
Co-Ni/HZSM-5meso_1	1,27(5)	60,0	54,5	20,6	23	11,5	0,081	0,004
Co-Ni/HZSM-5meso_2	1,65(5)	97,8	72,0	11	2,5	22,9	0,073	0,027
Co-Ni/HZSM-5meso_3	1,24(10)	78,0	68,0	11	10,8	26,0	0,067	0,013
Co-Ni/HZSM-5meso_4	2,00(10)	76,8	71,0	5	21	17,0	0,038	0,164

^a rasio C15/C16 digunakan untuk mengamati rute dekarboksilasi

Gambar 4.28 menunjukkan peningkatan hidrokarbon karena pengaruh struktur pori *hierarchical*. Jika dibandingkan produk cair biofuel yang dihasilkan dengan katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5meso, kandungan parafin meningkat dari 19-34 %area dan aromatik mencapai nilai maksimum pada 45,9 %area dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2 pada 375 °C. Hal

menarik lainnya adalah nilai terendah kandungan asam karboksilat mencapai 2 %area. Keberadaan *intracrystalline mesoporosity* dan Co-Ni yang diimpregnasikan pada HZSM-5meso membuktikan bahwa *intracrystalline diffusion* dapat berjalan dengan baik (Rac dkk, 2013). Ternyata fasa logam Co dan Ni pada HZSM-5 memberikan struktur intrakristalin dalam HZSM-5 dan ini terbukti dapat menjelaskan jumlah hidrokarbon yang meningkat.



Gambar 4.28. Pengaruh katalis hierarchical mesoporous terhadap komposisi hidrokarbon dengan katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2 pada 375 °C

Tabel 4.9 menunjukkan pengaruh support hierarchical HZSM-5 terhadap distribusi senyawa hidrokarbon dalam biofuel terhadap performa katalis pada temperatur 400 °C. Semua katalis menunjukkan performa yang sama untuk selektivitas asam palmitat yaitu mencapai nilai nol. Hal ini menunjukkan bahwa temperatur 400 °C memungkinkan asam palmitat terkonversi sempurna menjadi hidrokarbon, terutama n-parafin C15. Adapun selektivitas n-parafin (sekitar 78%) dengan derajat hydrocracking (sekitar 0,2) menunjukkan bahwa proses hydrocracking minyak kemiri sunan dengan katalis berbasis hierarchical HZSM-5 lebih selektif menghasilkan hidrokarbon n-parafin. Temperatur tinggi mempunyai pengaruh yang berarti untuk proses cracking. Hal ini terlihat pada derajat hydrocracking pada 400 °C lebih besar daripada pada 375 °C.

Namun ternyata, *polycyclic aromatic hydrocarbon* (PAH) hanya ditemukan pada temperatur 400 °C yaitu sekitar 1-3 %area, yaitu : *1-methyl-naphthalene*; *2-methyl-naphthalene*; *1-ethyl-naphthalene*. Pengecualian untuk katalis Co-Ni/HZSM-5meso_4 pada temperatur 375 °C seperti yang ditabulasikan pada

Tabel 4.8, PAH yang didominasi oleh *[1,2'-Binaphthalene]-5,5',8,8'-...* (CAS : 020175-84-2) ditemukan cukup tinggi sekitar 5 %area dengan derajat polimerisasi 0,164. Derajat polimerisasi yang lebih tinggi dibandingkan performa katalis lainnya pada temperatur yang sama menunjukkan bahwa terjadi polimerisasi *monocyclic aromatic hydrocarbon* (MAH) menjadi PAH sehingga selektivitas aromatik menurun. Kemungkinan hal ini disebabkan karena rasio Ni/Co (2,00) yang tinggi sehingga reaksi polimerisasi sudah terjadi pada temperatur 375 °C.

Tabel 4.9 Performa katalis berbasis *hierarchical HZSM-5* yang digunakan pada hidrocracking minyak kemiri sunan pada 400 °C.

Katalis <i>hierarchical HZSM-5</i>	Rasio Ni/Co (loading logam,%)	Konversi (%)	Selektivitas n-parafin (%)	Selektivitas aromatik (%)	Selektivitas asam palmitat (%)	Rasio C15/C16 ^a	Derajat hidrocracking	Derajat polimerisasi
Co-Ni/HZSM-5meso_1	1,27(5)	94,9	78,7	18	0	11,8	0,20	0,013
Co-Ni/HZSM-5meso_2	1,65(5)	96,5	78,3	15	0	11,0	0,25	0,012
Co-Ni/HZSM-5meso_3	1,24(10)	100	78,9	15,7	0	10,2	0,24	0,012
Co-Ni/HZSM-5meso_4	2,00(10)	98,8	78,9	16,9	0	10,4	0,22	0,017

^a rasio C15/C16 digunakan untuk mengamati rute dekarboksilasi

Pengaruh kobal yang diimpregnasikan pada Ni/HZSM-5meso terhadap performa katalis

Penelitian ini juga menggunakan katalis Co/HZSM-5meso, Ni/HZSM-5meso dan HZSM-5meso pada proses hidrocracking minyak kemiri sunan pada suhu 400 °C untuk melihat pengaruh logam kobal dalam mengontrol daya hidrogenasi nikel pada katalis Co-Ni/HZSM-5meso. Gambar 4.29 memperlihatkan pengaruh tersebut dengan menampilkan distribusi produk yang dihasilkan dari hidrocracking tanpa katalis pada 400 °C sebagai perbandingan.

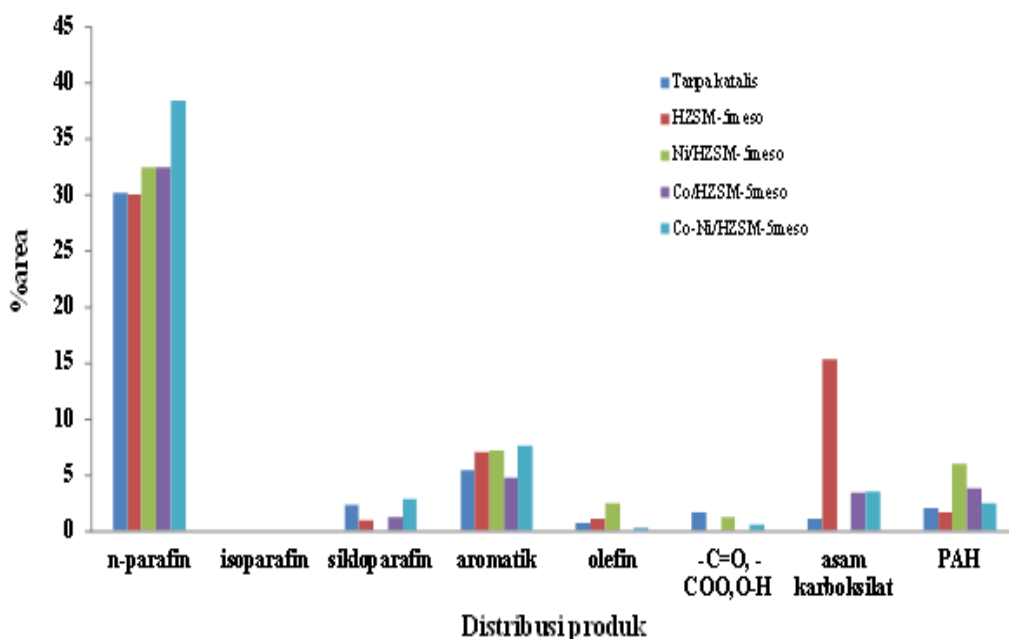
Distribusi produk senyawa dari produk cair hasil hidrocracking minyak kemiri sunan tanpa katalis ini menghasilkan senyawa yang banyak dan beragam dengan kromatogram GC-MS dapat dilihat pada lampiran. Hal ini menunjukkan perengkahan termal tanpa katalis tidak mampu mengarahkan reaksi deoksigenasi trigliserida minyak kemiri sunan. Meskipun hidrocracking minyak kemiri sunan tanpa katalis menghasilkan hidrokarbon n-parafin sebesar 30 %area, produk cair biofuel ini masih mengandung *heavy oxygenated compound* yaitu *2-heptadecanone*, yang merupakan senyawa hasil proses cracking keton yang diperoleh dari ketonisasi asam lemak. Selain sejumlah besar senyawa yang tidak

diinginkan (sekitar 50%), senyawa mengandung N sekitar 1 area%, sejumlah kecil senyawa mengandung oksigen yaitu keton (2-heptadecanone) and alcohol (<1%) ditemukan pada produk cair hasil hydrocracking tanpa kalats, senyawa 4-ethylcyclohexene (<0.5) juga terdeteksi. Senyawa cyclohexene sebagai intermedite ini menurut Da Rocha Filho dkk (1993) merupakan senyawa yang terbentuk karena keberadaan dua atau tiga ikatan buah ikatan rangkap yang mengarah pada pembentukan aromatik. Adapun satu ikatan ganda hanya dibutuhkan untuk membentuk cycloparafin, seperti terlihat dari performa katalis Co-Ni/HZSM-5 yang digunakan pada hydrocracking minyak bintaro. Berdasarkan yang ditemukan Romero dkk (2015), mereka menemukan senyawa cyclohexene terkandung pada produk cair hasil deoksigenasi minyak jarak dengan katalis hidrotalcit pada suhu 400 °C selama 6 jam dibawah kondisi aliran nitrogen.

Ketika katalis Ni/HZSM-5meso digunakan, asam karboksilat tidak ditemukan lagi pada produk cair hasil hydrocracking. Hal ini menunjukkan bahwa nikel yang terdistribusi pada HZSM-5meso mempunyai kemampuan hidrogenasi yang cukup kuat dibandingkan dengan katalis kobal pada HSM-5meso. Kandungan olefin (2,45 %area) untuk katalis Ni/HZSM-5meso tergolong cukup tinggi. Untuk memperbaiki distribusi hidrokarbon hasil hydrocacking minyak kemiri sunan tanpa katalis serta mengarahkan reaksi untuk mendapatkan hidrokarbon yang diinginkan maka penambahan Co pada katalis Ni/HZSM-5meso dilakukan sehingga diperoleh katalis Co-Ni/HZSM-5 yang digunakan pada proses hydrocracking. Setelah katalis ini diaplikasi pada proses, kandungan n-parafin ternyata mencapai nilai maksimum sebesar 38 %area. Penambahan Co pada Ni/HZSM-5meso juga mampu menurunkan senyawa PAH dari 5,9-2.4 %area. Selain itu, sikloparafin juga meningkat dari 0 menjadi 2,8 %area. Jumlah sikloparafin ini tidak lepas dari keberadaan olefin yang mengalami siklisasi karena adanya katalis kobal yang didistribusikan pada HZSM-5meso. Hal menarik lainnya untuk diamati adalah asam karboksilat 15 %area ditemukan dalam produk cair biofuel hasil hydrocracking ini dengan menggunakan katalis HZSM-5meso. Ini menunjukkan fungsi asam dari zeolit membantu proses cracking trigliserida menjadi asam karboksilat.

Berdasarkan distribusi senyawa yang terkandung pada produk cair biofuel dari masing-masing katalis, ada beberapa yang dapat dinyatakan tentang fenomena yang terjadi selama hydrocracking minyak kemiri sunan, yaitu :

- Masing-masing logam Ni dan Co mengarah ke reaksi dekarboksilasi. Hal ini ditandai dengan ditemukannya sejumlah n-parafin C15 dan C17 dan tidak ditemukannya n-parafin C-18.
- Setelah kedua logam digabung dalam bentuk katalis Co-Ni/HZSM-5meso, reaksi dekarboksilasi dan hidrodeoksigenasi terjadi selama proses hydrocracking.



Gambar 4.29 Distribusi hidrokarbon dari berbagai katalis pada 400 °C

Selektivitas n-parafin dan konversi dari hydrocracking tanpa katalis cukup tinggi seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.10. Namun senyawa yang tidak diinginkan masih banyak ditemukan dalam produk cair yang dihasilkan. Ketika katalis HZSM-5meso digunakan, konversi dan selektivitas n-parafin lebih rendah daripada katalis lainnya. Ini menunjukkan bahwa logam transisi dibutuhkan untuk menghidrogenasi trigliserida atau asam karboksilat. Keberadaan kobal dalam katalis Ni/HZSM-5meso memperbaiki n-parafin sampai 78% dan rasio C15/C16 11. Selain itu, derajat hydrocracking berkurang dari 0,28-0,25 dan derajat polimerisasi berkurang dari 0,015-0,013. Pengurangan derajat hydrocracking menunjukkan bahwa aktivitas hydrocracking yang mengarah pada

kemampuan hidrogenasi dari logam nikel dapat dikontrol dengan keberadaan kobal. Pengurangan derajat polimerisasi juga menunjukkan bahwa aktivitas polimerisasi dapat dihambat dengan adanya kombinasi logam Co-Ni yang didistribusikan pada HZSM-5meso. Secara keseluruhan, selektivitas *monocyclic aromatic hydrocarbons* yang dihasilkan untuk katalis HZSM-5meso yang mempunyai struktur pori hierarki adalah 15-18%.

Table 4.10 Performa katalis pada hydrocracking minyak kemiri sunan pada 400 °C.

Katalis	Rasio Ni/Co	Konversi (%)	Selektivitas n-parafin (%)	Selektivitas aromatik (%)	Selektivitas asam palmitat (%)	Rasio C15/C16 ^b	Derajat hydrocracking	Derajat polimerisasi
Tanpa katalis	-	98.9	78	14	-	9.6	0.23	0.141
HZSM-5meso	-	84.7	76.6	18	8.80	8.9	0.17	0.052
Co/HZSM-5meso	-	96.6	84	12	1.99	6.37	0.26	0.053
Ni/HZSM-5meso	-	100	77	17	0	8.28	0.28	0.015
Co-Ni/HZSM-5meso ^a	1.65	96.5	78.3	15	0	11	0.25	0.013

^aKatalis Co-Ni/HZSM-5meso_2

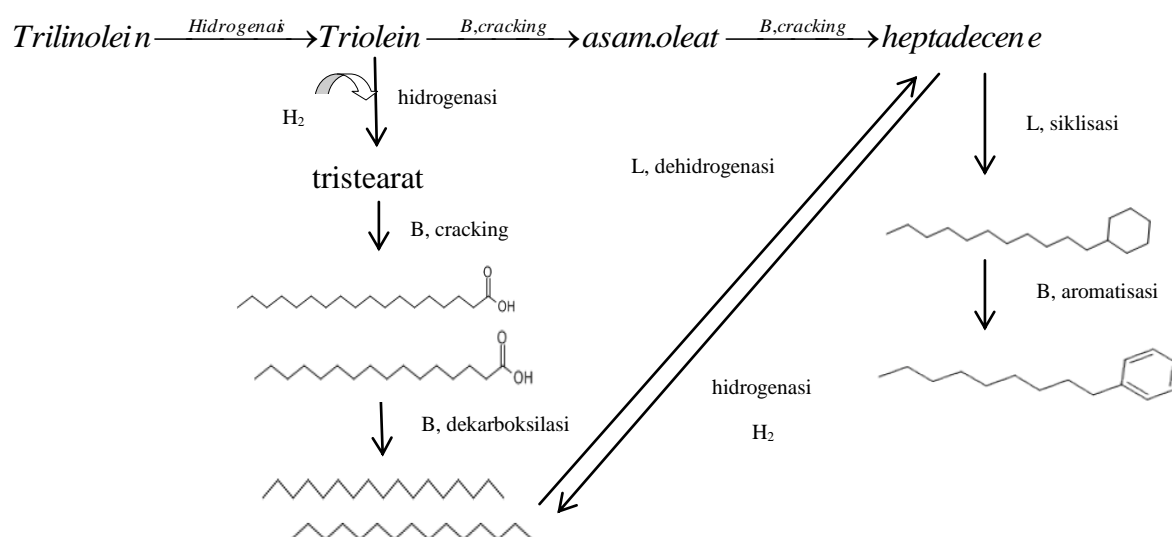
^brasio C15/C16 digunakan untuk mengamati rute dekarboksilasi

Pembentukan aromatik tidak lepas dari pengaruh sisi asam pada HZSM-5. Sisi asam kuat (*strong acid sites*) diketahui sebagai sisi asam Brønsted (Si-OH-Al). Tabel 4.11 menunjukkan bahwa penambahan logam dan proses desilikasi pembuat struktur hierarchical HZSM-5 menyebabkan pengurangan terhadap jumlah sisi asam Brønsted (B) dan terjadi peningkatan jumlah sisi Lewis, dimana dapat dikaitkan dengan terjadinya dealuminasi dan kerusakan kisi (*lattice defect*) setelah di teratmen larutan NaOH. Logam yang diimpregnasikan ini akan menggantikan tempat proton pada sisi asam. Selektivitas aromatik dan parafin ini tergantung pada pembentukan ion carbenium, yaitu produk antara dalam konversi hidrokarbon yang terjadi dengan keberadaan sisi asam Brønsted (B) dan sisi asam Lewis (L), seperti yang telah dideskripsikan pada Gambar 4.20. Dapat dinyatakan juga bahwa support berstruktur pori hierarchical yang diimpregnasikan dengan Co-Ni dapat meningkatkan kedua jenis asam terebut. Peran kedua jenis asam ini dalam pembentukan aromatik selama hydrocracking minyak kemiri sunan dengan katalis CoNi/HZSM5meso dapat dilihat pada Gambar 4.30.

Tabel 4.11 Sifat keasaman katalis berbasis HZSM-5 dan hierarchical HZSM-5

Katalis	Jenis sisi asam	Range bil. gelombang	Pita serapan *	luas asam	Jumlah sisi L (mmol/g)	Jumlah sisi B (mmol/g)	total	L/B
HZSM5meso	Lewis	1431-1462	1445	7.1643	0.35049		0.5254	2.0036
	Bronsted	1537-1556	1545	4.7339		0.1749		
CoNiHZSM5meso_2	Lewis	1431-1460	1445	17.0567	0.6593		0.7348	8.7436
	Bronsted	1531-1562	1545	2.5827		0.0754		
CoNiHZSM5	Lewis	1427-1462	1445	13.3644	0.6716		0.7367	10.3136
	Bronsted	1539-1558	1545	1.7155		0.0651		

*Gou dkk (2015)



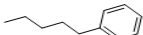
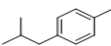
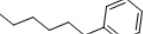
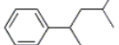
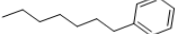
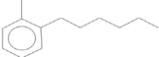
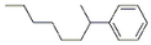
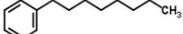
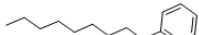

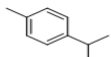
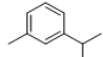


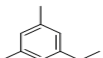
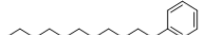


Gambar 4.30 Mekanisme pembentukan aromatik dari hydrocracking minyak kemiri sunan dengan katalis CoNi/HZSM5meso_2 pada 375 °C

Tabel 4.12 menunjukkan sejumlah besar aromatik yang dihasilkan selama hydrocracking minyak kemiri sunan dengan menggunakan katalis berbasis hierarchical HZSM-5 (CoNi/HZSM5meso_2), Co-Ni/HZSM-5, HZSM-5meso dan HZSM-5. Produk aromatik didominasi oleh *monocyclic aromatic hydrocarbons* (MAHs). Hal sama juga ditemukan Da Rocha Filho dkk (1993). Vichaphund dkk (2015) melaporkan bahwa aromatik (C5-C12) dikelompokkan dalam hidrokarbon range gasolin. Senyawa 1,3-dimethylbutylbenzene dan 1-ethyl-3,5-dimethylbenzene ternyata ditemukan dalam produk cair biofuel yang dihasilkan dengan menggunakan katalis HZSM-5 yang telah dimpregnasikan dengan logam Co dan Ni.

Pengaruh hierarchical HZSM-5 terhadap derajat hidrogenasi

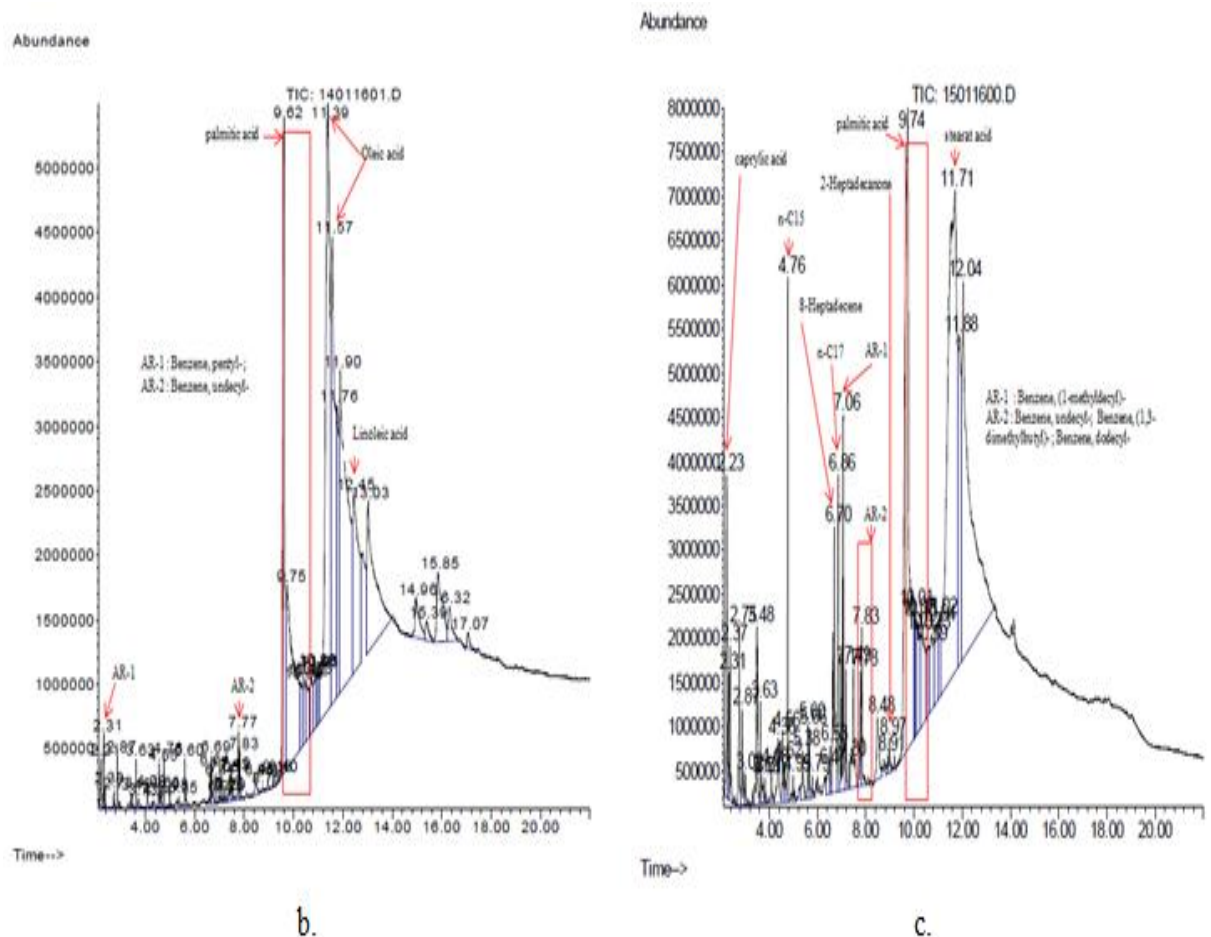
Untuk melihat pengaruh hierarchical HZSM-5 terhadap derajat hidrogenasi, dilakukan pengamatan terhadap hasil analisa biofuel yang dihasilkan dari hydrocracking minyak kemiri sunan dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5meso.

Table 4.12 Aromatik dalam biofuel dengan katalis berbasis HZSM-5 dan HZSM-5meso, 375 °C, under 20±5 bar

Aromatik	Struktur	RT ^a (min)	Abundance (area%) ^b			
			I	II	III	IV
Benzene, pentyl-/ C ₁₁ H ₁₆		2.32	0	1.28	0.69	0.54
Benzene, 1-methyl-4-(2-methylpr.../ p-Isobutyltoluene/C ₁₁ H ₁₆		2.37	0.4	4.14	1.46	1.64
Benzene, hexyl-/ C ₁₂ H ₁₈		2.87	0.31	1.29	0.56	0.67
1,3-Dimethylbutylbenzene/ C ₁₂ H ₁₈		2.93; 7.84	4.14	7.06	0.43	1.62
Benzene, heptyl-/ C ₁₃ H ₂₀		3.63	1.02	1.67	0.75	0.88
1-Methyl-2-N-Hexylbenzene/C ₁₃ H ₂₀		3.69; 5.66	1.59	1.77	0.59	0.7
Benzene, (1-methylheptyl)-/2- Phenyloctane/C ₁₄ H ₂₂		4.09; 4.62	1.89	3.17	1.04	1.46
Benzene, octyl-/ Phenyloctane/ C ₁₄ H ₂₂		4.56	0.68	1.14	0.57	0.67
Benzene, nonyl-/C ₁₅ H ₂₄		5.61	0.84	1.06	0.59	0.68
Benzene, (1-methylnonyl)-/C ₁₆ H ₂₆		6	0.66	0.79	0	0.58
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylet.../ 4-Isopropyltoluene/ C ₁₀ H ₁₄		6.12	0.72	0	0	0
Benzene, 1-methyl-3-(1-methylet.../ 3-isopropyltoluene/ C ₁₀ H ₁₄		6.41	0.37	0	0	0
Benzene, (1-methyldecyl)- /C ₁₇ H ₂₈		6.98; 7.06;7.18	26.62	12.28	5.97	4.92
Benzene-diethyl/C ₁₀ H ₁₄		7.18	0	0	1.26	1.47
1-ethyl-3,5-dimethylbenzene./5-Ethyl-m- xylene/C ₁₀ H ₁₄		7.49	4.22	2.66	0	0
Benzene, undecyl-/C ₁₇ H ₂₈		7.58	0	0	1.22	1.42
Benzene, tridecyl-/C ₁₉ H ₃₂		7.79	1.25	0	0	0
Benzene, dodecyl-/C ₁₈ H ₃₀		8.85	0.21	0	0	1.37

^aRT = retention time untuk katalis Co-Ni/HZSM5meso

^bI = Co-Ni/HZSM5meso; II = Co-Ni/HZSM-5; III = HZSM-5meso; IV = HZSM-5



Gambar 4.31 Spektra GC-MS produk cair yang dihasilkan pada 350 °C dengan katalis (b) Co-Ni/HZSM-5 dan (c) Co-Ni/HZSM-5meso

Gambar 4.31 menunjukkan bahwa ketika menggunakan katalis Co/HZSM-5meso ternyata *poly-unsaturated fatty acid* tidak ditemukan lagi dalam biofuel pada 350 °C. Kromatogram asam karboksilat menunjukkan keberadaan sejumlah asam palmitat. Hal ini menunjukkan reaksi hidrogenasi yang merupakan tahap pertama dalam jalur reaksi hydrocracking berhasil dengan baik pada katalis dengan struktur pori *hierarchical* yaitu katalis Co-Ni/HZSM-5meso. Selain itu, kromatogram lainnya menunjukkan telah terbentuknya n-parafin dan aromatik. Jika Gambar 3.2 dan 4.31(c) dibandingkan, *retention time* (RT) dari C15 dan C17 dalam produk cair biofuel sedikit bergeser. Temperatur diatas 350 °C dibutuhkan untuk memperoleh sejumlah besar hidrokarbon. Tabel 4.13 menunjukkan senyawa-senyawa yang muncul berdasarkan fenomena yang terjadi seperti yang diilustrasikan pada Gambar 4.31. Asam linoleat minyak kemiri sunan berhasil dikonversi menjadi asam palmitat dan asam stearat pada 350 °C. *Undecylbenzene*

(BM 232) dan *nonylbenzene* telah terbentuk yang bersesuaian dengan munculnya senyawa heptadecan dan pentadecan.

Tabel 4.13. Komposisi hidrokarbon biofuel minyak kemiri sunan dengan katalis berbasis HZSM-5 dan berbasis HZSM-5meso

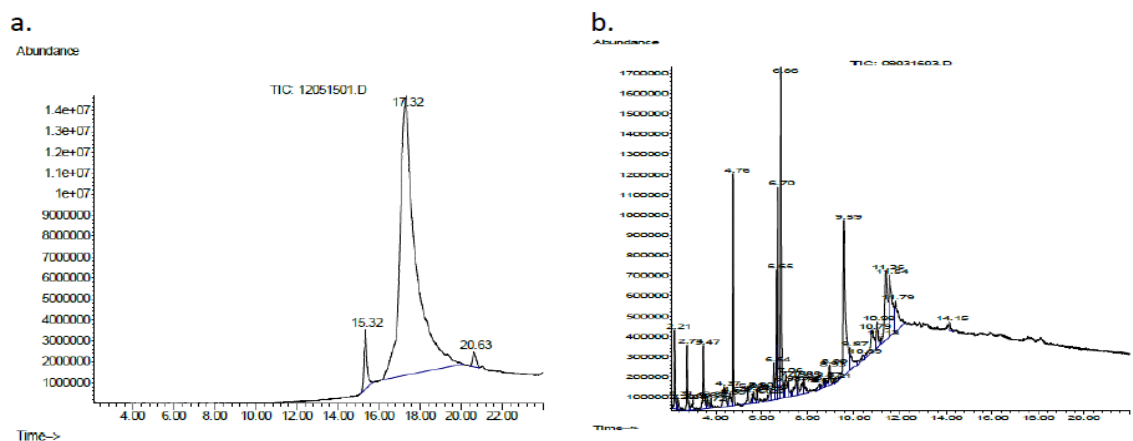
Senyawa	Retention Time (RT)	Abundance (kualitatif, area%)	
		I	II
n-paraffin			
Tridecane	3.02	0	0.13
Tetradecane	3.81	0	0.12
Pentadecane	4.77; 4.75	0.19	1.99
Hexadecane	5.79	0	0.11
Heptadecane	6.86;6.85	0.1	1.37
Nonadecane	8.91	0	0.15
Aromatic			
Benzene, pentyl-	2.31	0.23	0.44
Benzene, hexyl-	2.87	0.19	0.52
Benzene, heptyl-	3.63	0.18	0.4
1-Methyl-2-n-hexylbenzene	3.69	0	0.422
Benzene, octyl-	4.55;	0.21	0.33
Benzene, nonyl-	5.60; 5.59	0.27	0.34
Benzene, undecyl-	7.78; 7.77	0.39	0.61
Benzene, decyl-	6.69	0.28	0
Cycloparaffin			
Cyclopentadecane	4.63	0.14	0
Olefin			
8-Heptadecene	6.86; 6.63	0.19	1.37
5-Tetradecene	3.73	0.08	0
Carboxylic acid			
Benzoic Acid	2.28	0	0
Octanoic Acid	2.23; 2.21	0.25	1.43
Nonanoic acid	2.75; 2.73	0.11	0.9
Undecanoic acid	4.37; 4.34	0.08	0.67
Dodecanoic acid	5.38; 5.35	0.09	0.45
n-Hexadecanoic acid	9.74; 10.01;10.07;10.13; 10.32;10.60	22.0 9	23.46
n-Decanoic acid	10.94; 3.45	0	1.34
Octadecanoic acid	11.7	0	27.20
Hexadecanoic acid, methyl ester	9.18	0.06	0
9-Octadecenoic acid	11.39;11.57;	30.2 3	0
18-Nonadecenoic acid		4.42	0
9,12-Octadecadienoic acid	12.45	7.02	0
Oxygenated compound			
2-Heptadecanone	8.97	0	0.19
Cyclopentadecanone, 2-hydroxy-	8.97	0.09	0

I. Produk cair biofuel dengan Co-Ni/HZSM-5, dan II. Produk cair biofuel dengan Co(3.38)-Ni(4.32)/HZSM-5meso

4.5 Hydrocracking Minyak Biji Karet

Analisa Biofuel

Gambar 4.32(a) menunjukkan senyawa dengan *retention time* (RT) 14-22 menit pada minyak biji karet hilang setelah reaksi. Zheng dkk (2015) melaporkan bahwa trigliserida terkonversi menjadi molekul rantai pendek melalui cracking, isomerisasi, aromatisasi dan reaksi siklisasi. Selanjutnya Gambar 4.32(b) memperlihatkan sejumlah senyawa berbeda dengan RT 0-12 menit dalam biofuel meningkat setelah reaksi cracking. Keberadaan Co-Ni yang diimpregnasi ke HZSM-5 dapat menghidrogenasi senyawa jenuh menjadi senyawa paraffin.



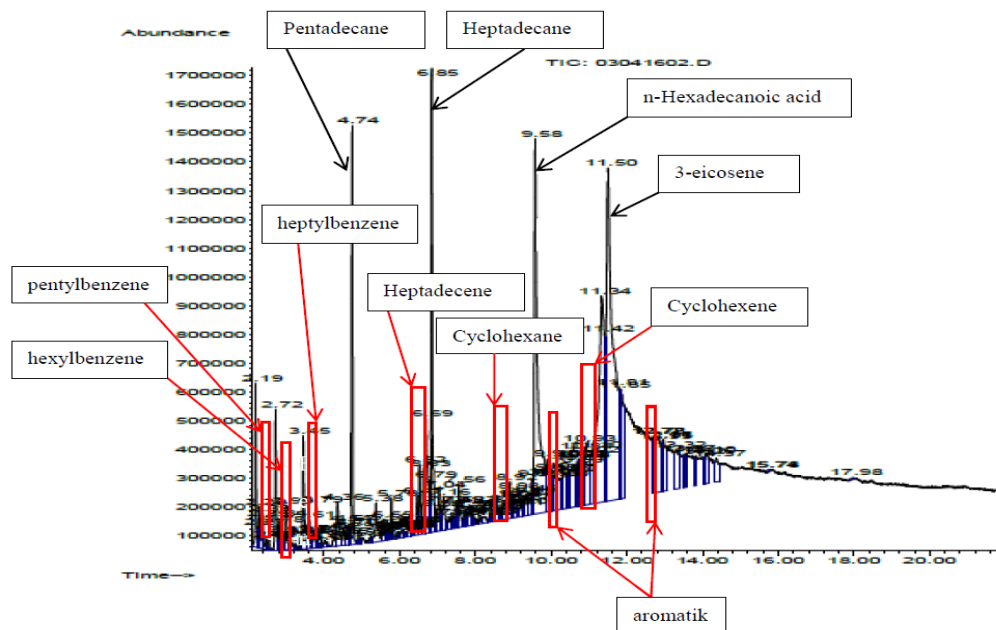
Gambar 4.32 Spektra GC MS (a). minyak biji karet, (b). biofuel hasil hydrocracking minyak biji karet.

Gambar 4.33 menunjukkan salah satu hasil analisa *Gas Chromatography Mass Spectrofotometer* (GC-MS) dengan katalis Co(2,45)–Ni(4,09)/HZSM-5 pada temperatur 375°C. Adapun senyawa hidrokarbon sebagai kelompok gasolin (C₅-C₉) tidak teridentifikasi dalam biofuel. Sementara itu, sejumlah kecil limpahan (*abundance*) senyawa hidrokarbon sebagai kelompok kerosin (C₁₀-C₁₃) seperti pentylbenzene, hexylbenzene, dan heptylbenzene teridentifikasi pada tempeartur ini. Senyawa hidrokarbon yang paling berlimpah sebagai kelompok komposisi gas oil (C₁₄-C₂₂) teridentifikasi sebagai pentadecan (C₁₅H₃₂) dan heptadecan (C₁₇H₃₆). Biofuel ini masih mengandung asam palmitat.

Pengaruh temperatur terhadap komposisi hidrokarbon

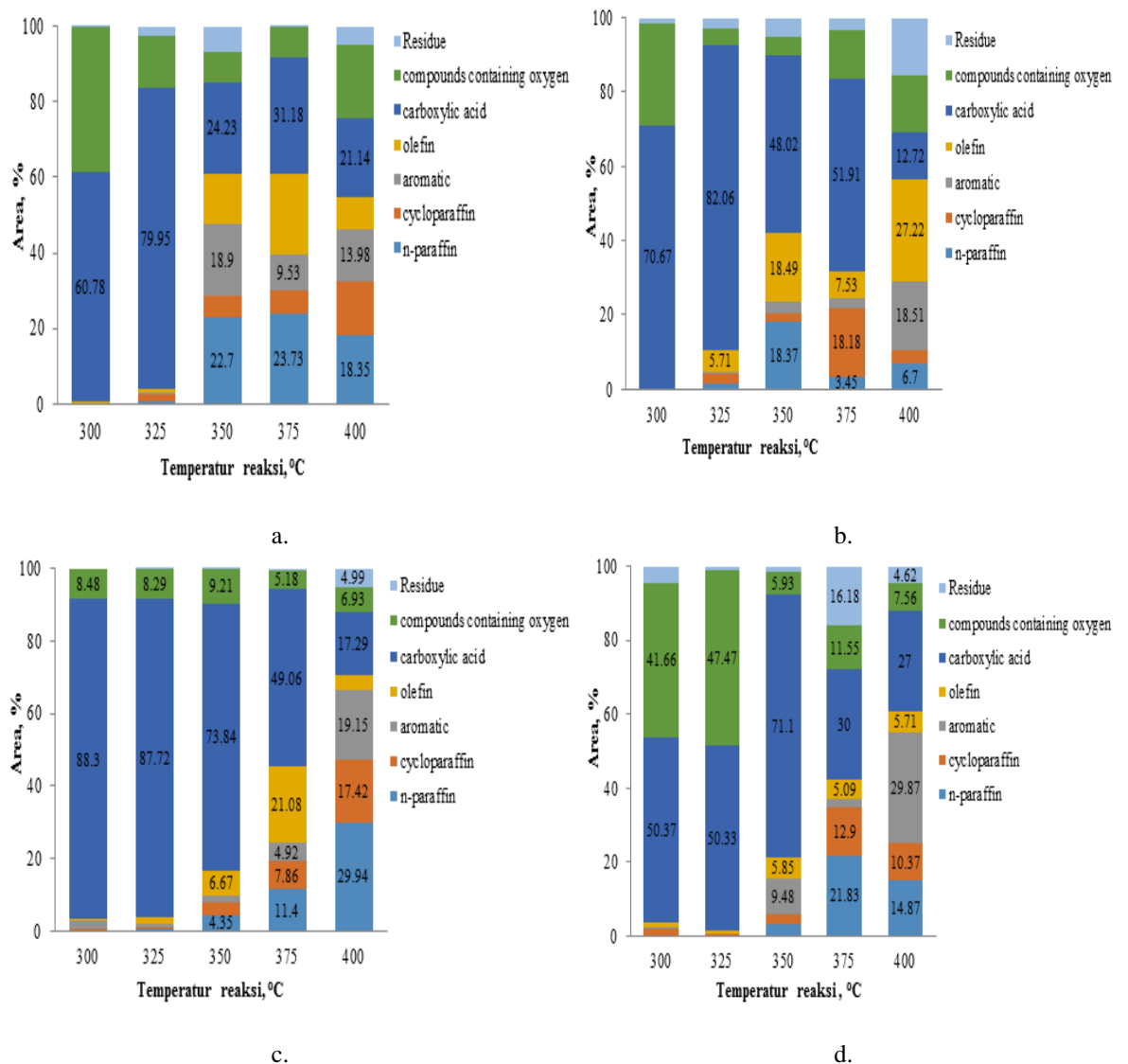
Produk hasil reaksi *hydrocracking* minyak biji karet dapat diklasifikasikan dalam beberapa senyawa hidrokarbon. Senyawa hidrokarbon ini ditentukan

berdasarkan analisis GC-MS. Komposisi hidrokarbon yang diharapkan dari biofuel sebagai bahan bakar dibagi menjadi kelompok senyawa n-parafin, sikloparafin, aromatik dan olefin. Selain itu, biofuel masih mengandung senyawa oksigenat (*oxygenated compound*) yaitu senyawa organik lain seperti ester, alkohol, keton, eter, dan aldehid serta sisa asam karboksilat



Gambar 4.33 Spektra GC-MS biofuel untuk katalis Co(2,45)–Ni(4,09)/HZSM-5, pada 375 °C

Menurut Muzzel dkk dalam Rabaev dkk (2015), jet fuel yang mengandung <8% aromatik dapat menyebabkan *dragging* kontraksi pada seal yang mengakibatkan kebocoran dan *discharge* tekanan dari sistem. Oleh karena itu, sejumlah tertentu aromatik diperlukan sehingga dapat mempertahankan elastomers dari *fuel system* dan dibutuhkan pada *rubber swelling* (Rabaev dkk, 2015). Seperti terlihat pada Gambar 4.34, aromatik meningkat seiring dengan naiknya temperatur untuk semua kombinasi/modifikasi katalis sehingga memungkinkan untuk memperoleh monoaromatik hidrokarbon dengan jumlah yang diperlukan ada dalam gasoil dan kerosin. Aromatik mencapai jumlah maksimal pada temperatur 400 °C. Hal ini juga menunjukkan bahwa reaksi aromatisasi terhadap olefin terjadi pada katalis zeolit HZSM-5 sehingga mengakibatkan jumlah olefin semakin berkurang (Pinto dkk, 2014), seperti terlihat jelas pada Gambar 4.34(c,d).



Gambar 4.34 Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel untuk katalis (a). Co(1,14)–Ni(1,17)/HZSM-5, (b). Co(1,08)–Ni(2,18)/HZSM-5, (c). Co(2,35)–Ni(3,25)/HZSM-5, (d). Co(2,45)–Ni(4,09)/HZSM-5.

Gambar 4.34(a) menunjukkan peningkatan jumlah n-parafin tidak terlalu besar dari 22,7-23,7 %area dengan kenaikan temperatur dari 350-375 °C. Pengurangan asam karboksilat dalam jumlah besar dari 79-24 %area terjadi pada kenaikan temperatur dari 325-350 °C. Pada 375 °C, olefin mencapai nilai maksimum sekitar 30 %area. Pada kenaikan temperatur dari 375-400 °C, pengurangan olefin dari 30-11 %area diiringi dengan peningkatan sikloparafin dari 8-16 %area. Hal ini menunjukkan bahwa temperatur 400 °C memungkinkan terjadinya reaksi siklisasi terhadap olefin.

Gambar 4.34(b) menunjukkan n-parafin mencapai nilai maksimum pada 350 °C sebesar 18 %area. Pada kenaikan temperatur 350-375 °C, pengurangan olefin dari 18,5-7,5 %area diiringi dengan peningkatan sikloparafin dari 2-18 %area. Hal ini menunjukkan bahwa temperatur 375 °C memungkinkan terjadinya reaksi siklisasi terhadap olefin. Pada temperatur 400 °C, olefin mencapai nilai maksimum sebesar 27 %area.

Pada temperatur 400 °C, n-parafin mencapai nilai maksimum sekitar 29,9 %area, seperti yang diamati pada Gambar 4.34(c). Pada kenaikan temperatur 375-400 °C, pengurangan olefin dari 21-2 %area diiringi dengan peningkatan sikloparafin dari 7,5-17 %area. Kenaikan temperatur dari 375-400 °C juga meningkatkan aromatik dari 4-19 %area. Peningkatan aromatik dari 1-29 %area dengan meningkatnya temperatur dari 375-400 °C seperti yang disajikan pada Gambar 4.34(d). Pada temperatur 375 °C, n-parafin mencapai nilai maksimum sekitar 21,8 %area. Pengurangan asam karboksilat dari 71-30 %area seiring dengan kenaikan temperatur dari 350-375 °C.

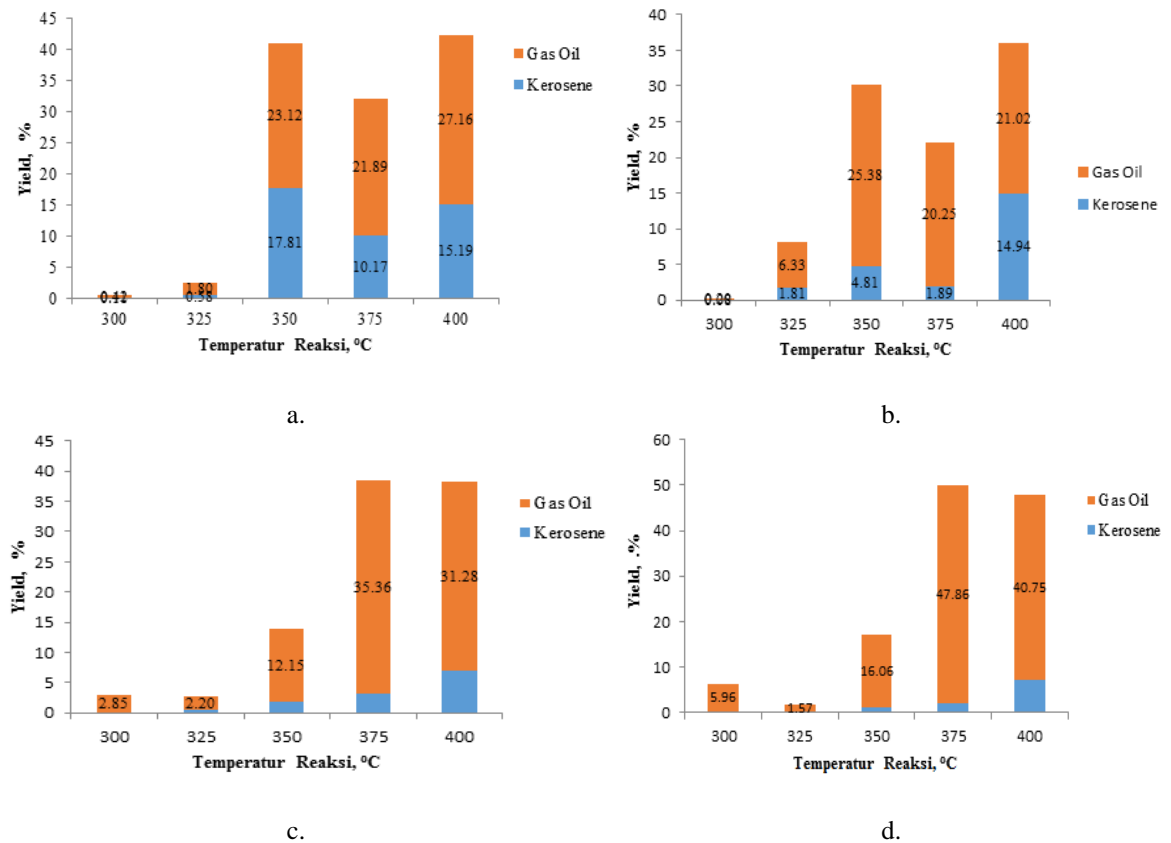
Hidrogenasi ikatan tidak jenuh menjadi jenuh dipengaruhi tidak hanya oleh temperatur tetapi juga jumlah logam dalam zeolit. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 4.34(d), olefin 5,71 %area diperoleh pada 400 °C dengan katalis Co(2,45)–Ni(4,09)/HZSM-5 (rasio logam Co:Ni=1:2 dan loading 10%). Olefin 27 %area masih ditemukan pada katalis Co(1,08)–Ni(2,18)/HZSM-5 (loading 5%), Komposisi zeolit dengan loading logam 10% menunjukkan aktivitas katalis yang baik pada 400 °C, karena *oxygenated compound* sedikit tersisa dalam biofuel sekitar 6-7 %area dengan jumlah n-parafin dan aromatik yang meningkat.

Secara keseluruhan asam karboksilat mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya temperatur. Adapun senyawa yang masih mengandung oksigen dan asam karboksilat menunjukkan reaksi dekarboksilasi/dekarbonilasi atau hidrideoksigenasi akan lebih baik berlangsung pada temperatur diatas 350°C.

Pengaruh Temperatur terhadap Yield Biofuel

Dari berbagai variabel perbandingan massa logam, variasi %loading logam terhadap katalis total dan suhu, kombinasi sifat katalis terbaik akan ditentukan

dari besar yield yang diperoleh untuk memproduksi biofuel dari minyak biji karet.



Gambar 4.35 Pengaruh temperatur terhadap yield biofuel untuk katalis (a). Co(1,14)–Ni(1,17)/HZSM-5, (b). Co(1,08)–Ni(2,18)/HZSM-5, (c). Co(2,35)–Ni(3,25)/HZSM-5, (d). Co(2,45)–Ni(4,09)/HZSM-5.

Gambar 4.35 menunjukkan pengaruh temperatur terhadap yield biofuel untuk semua komposisi katalis. Kenaikan temperatur dari 325-350 °C menyebabkan peningkatan yield gas oil cukup besar yaitu dari 1,5-23 %area, seperti diilustrasikan pada Gambar 4.35(a). Hal yang tidak jauh berbeda diamati pada Gambar 4.35(b), yield gas oil meningkat dari 6-25 %area seiring dengan kenaikan temperatur dari 325-350 °C. Namun pada kenaikan temperatur dari 350-400 °C, yield gasoil hanya berkisar antara 20-25 %area. Hal yang berbeda diamati pada Gambar 4.35(c) yang menunjukkan yield gas oil maksimum diperoleh pada temperatur 375 °C sebesar 35 %area.

Yield gas oil mencapai nilai maksimum pada 375 °C sekitar 47 %area, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 4.35(d). Kenaikan temperatur dari 350-375 °C menyebabkan peningkatan yield gasoil dari 16-47 %area. Secara

keseluruhan, kenaikan temperatur menyebabkan naiknya yield gasoil dan kerosin.

Pengaruh Penggunaan Support Hierarchical HZSM-5

Berdasarkan penjelasan Gambar 4.34, penggunaan support HZSM-5 (mikropori) yang diimpregnasikan logam Co-Ni (Co-Ni/HZSM-5) pada hydrocracking minyak karet masih menunjukkan selektivitas parafin yang rendah yaitu sekitar 34-43% pada 400 °C. Oleh karena itu, penggunaan support hierarchical HZSM-5 telah mampu memperbaiki komposisi hidrokarbon, meningkatkan konversi dan selektivitas parafin. Tabel 4.14 menunjukkan katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2 mampu meningkatkan konversi dan selektivitas parafin. Besarnya nilai rasio C17/C18 menunjukkan reaksi dekarboksilasi merupakan reaksi yang dominan selama proses hydrocracking minyak karet untuk menghasilkan heptadecane.

Tabel 4.14 Performa katalis pada hydrocracking minyak biji karet pada 400 °C. dengan katalis berbasis hierarchical HZSM-5

Katalis hierarchical HZSM-5	Rasio berat Ni/Co	Suhu	Konversi	Selektivitas paraffin (%)	Selektivitas asam palmitat	Rasio C17/C18	Derajat hydrocracking	Derajat polimerisasi
Co-Ni/HZSM-5meso_1	1,27	400	68,8	76,4	8,6	25,41	0,189	0,13
Co-Ni/HZSM-5meso_2	1,65	400	77,6	83,7	6,8	22,57	0,176	0,02

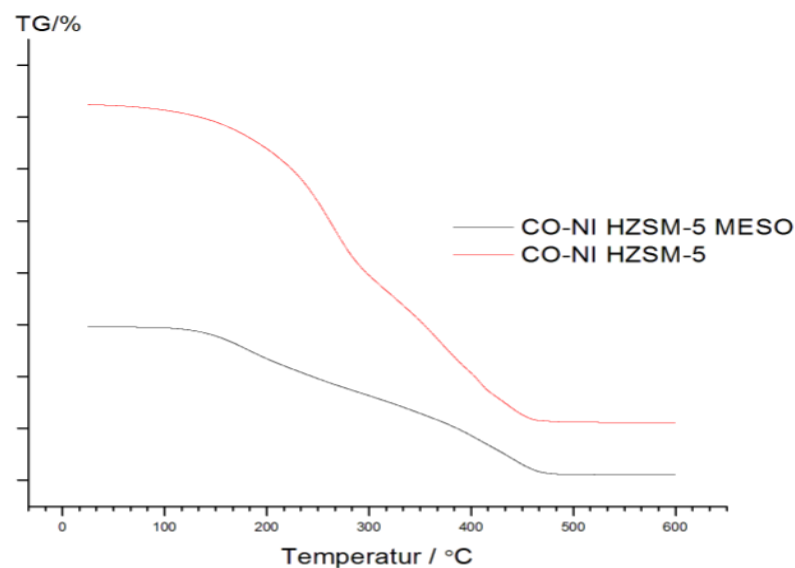
4.6 Karakterisasi Produk Cair (*Crude Biofuel*) dengan TGA

Analisa TGA dilakukan terhadap produk cair biofuel untuk melihat perilaku termal (seperti stabilitas termal dan stabilitas oksidasi). Penentuan temperatur operasi sangat bermanfaat untuk dekomposisi dan pembakaran dari biofuel yang mempunyai komposisi kimia yang berbeda. Sejumlah besar reaksi terjadi pada reaksi dekomposisi termal produk cair hidrokarbon (Chouhan dkk, 2013). Meskipun TGA menyediakan informasi umum tentang kinetika reaksi keseluruhan dan bukan reaksi individu (tunggal), namun dapat digunakan sebagai alat perbandingan data kinetika untuk berbagai macam bahan bakar.

Gambar 4.36 menunjukkan termogram biofuel yang dihasilkan dari hydrocracking minyak kemiri sunan dengan katalis Co-Ni/HZSM-5meso dan Co-Ni/HZSM-5. Untuk katalis Co-Ni/HZSM-5meso dan pada kenaikan temperatur

dari 110-280 °C, produk cair biofuel kehilangan berat sebesar 42%. Range temperatur ini mendekati range titik didih diesel (100-370 °C). Oleh karena itu dapat dikatakan bahwa material yang menguap merupakan hidrokarbon penyusun diesel (C12-C18). Selanjutnya pada kenaikan temperatur dari 280-470 °C, produk cair biofuel kehilangan berat sebesar 54%. Range temperatur ini sebagian masih mendekati range titik didih diesel. Oleh karena itu dapat dikatakan bahwa material yang menguap sebagian merupakan hidrokarbon penyusun diesel (C12-C18) dan sebagian lagi kemungkinan merupakan digliserida atau monogliserida. Residu 3 % menunjukkan bahwa biofuel mengandung senyawa yang stabil pada temperatur lebih dari 470 °C.

Untuk katalis Co-Ni/HZSM-5 dan pada kenaikan temperatur dari 150-315 °C, produk cair biofuel kehilangan berat sebesar 57%. Range temperatur ini mendekati range titik didih diesel. Oleh karena itu dapat dikatakan bahwa material yang menguap merupakan hidrokarbon penyusun diesel (C12-C18). Selanjutnya pada kenaikan temperatur dari 315-425 °C, produk cair biofuel kehilangan berat sebesar 32,7%. Dan pada kenaikan temperatur dari 450-550 °C, produk cair biofuel kehilangan berat sebesar 7%. Kehilangan berat sebesar 39,7% menunjukkan terjadinya penguapan terhadap senyawa hasil cracking trigliserida seperti digliserida, monogliserida dan asam lemak yang tidak terdeoksigenasi.



Gambar 4.36 Termogram produk cair biofuel dengan katalis Co-Ni/HZSM-5meso dan katalis Co-Ni/HZSM-5

BAB 5

KESIMPULAN

1. Katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5meso dapat dipersiapkan dengan baik dengan menggunakan metode desilikasi dan *incipient wetness impregnation* (volum yang dipersiapkan berdasarkan data volume pori support HZSM-5).
2. Katalis terbaik untuk hydrocracking minyak bintaro yang dihasilkan adalah Co-Ni/HZSM-5_3 (Ni/Co = 4,45) dengan pertimbangan : konversi mencapai $\cong 100\%$ (terhadap asam karboksilat), derajat hydrocracking tinggi yaitu 0,16, derajat polimerisasi rendah 0,04, selektivitas paraffin 65% dan dilaksanakan pada suhu 350 °C.
3. Katalis terbaik untuk hydrocracking minyak kemiri sunan yang dihasilkan adalah Co-Ni/HZSM-5meso_2 (Ni/Co=1,65) dengan pertimbangan : konversi mencapai 97%, selektivitas paraffin 38,7%, selektivitas aromatik 54%, selektivitas asam palmitat 1,29% dan dilaksanakan pada suhu 375 °C. Dapat dikatakan bahwa proses hydrocracking minyak kemiri sunan membutuhkan katalis HZSM-5 yang mempunyai struktur hierarki (hierarchical pore structure) dengan karakteristik biofuel yaitu sedikit mengandung asam karboksilat dan senyawa oksigenat.
4. Katalis terbaik untuk hydrocracking minyak karet yang dihasilkan adalah Co-Ni/HZSM-5meso_2 (Ni/Co=1,65) dengan pertimbangan : konversi mencapai 77,6%, selektivitas paraffin 83,7%, selektivitas asam palmitat 6,8% dan dilaksanakan pada suhu 400 °C. Proses hydrocracking minyak karet selain membutuhkan hierarchical pore structure, temperatur 400 °C diperlukan untuk memperoleh hidrokarbon kaya parafin.
5. Modifikasi gabungan antara proses desilikasi dan impregnasi logam Co–Ni terhadap zeolit HZSM-5 terbukti dapat meningkatkan n-parafin dan aromatik serta menurunkan asam karboksilat secara signifikan dalam proses hydrocracking minyak kemiri sunan.

6. Komposisi senyawa dalam gasoil hasil hydrocracking minyak bintaro didominasi oleh n-paraffin (yaitu pentadekan dan heksadekan) yang menunjukkan reaksi dekarboksilasi dan/atau dekarbonilasi adalah reaksi dominan yang mengikuti reaksi orde satu. Laju pembentukan hidrokarbon C12-C18 lebih cepat (k_1) daripada laju pembentukan hidrokarbon ringan (k_2)

SARAN

Purifikasi biofuel dengan distilasi diharapkan dapat dilakukan untuk penelitian lanjutan sehingga diperoleh bahan bakar biofuel yang mengandung hidrokarbon kaya parafin dan isoparafin.

DAFTAR PUSTAKA

- Ates A dan Hardacre C. (2012), "The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments," *Journal of Colloid and Interface Science*, 372, pp. 130–140.
- Barrón, C.A.E., Melo-Bandaa, J.A., Dominguez, E.J.M., Hernández, M.E., Silva, R.R., Reyes, T.A.I., Meraz, M.M.A. (2011), "Catalytic hydrocracking of vegetable oil for agrofuels production using Ni–Mo, Ni–W, Pt and TFA catalysts supported on SBA-15", *Catalysis Today*, 166, pp. 102–110.
- Charusiri W dan Vitidsant T. (2005), "Kinetic Study of Used Vegetable Oil to Liquid Fuels over Sulfated Zirconia", *Energy & Fuels*, 19, pp. 1738-89
- Chouhan, A.P S, Singh, N, Sarma, A.K. (2013), "A comparative analysis of kinetic parameters from TGDTA of *Jatropha curcas* oil, biodiesel, petroleum diesel and B50 using different methods", *Fuel*, 109, pp. 217–224.
- Chen, H., Wang, Q., Zhang, X., Wang, L. (2015), "Quantitative conversion of triglycerides to hydrocarbons over hierarchical ZSM-5 catalyst", *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167, pp. 327–334.
- Chen, L., Li, H., Fu, J., Miao, C., Pengmei, Lv., Yuan, Z. (2016), "Catalytic hydroprocessing of fatty acid methyl esters to renewable alkane fuels over Ni/HZSM-5 catalyst," *Catalyst Today*, 259, pp. 266-276.
- Cheng, J., Li, T., Huang, R., Zhou, J., Cen K., (2014). Optimizing catalysis conditions to decrease aromatic hydrocarbons and increase alkanes for improving jet biofuel quality. *Bioresource Technology*, 158, pp. 378–382
- Da Rocha Filho G N., Brodzki D., Djega-Mariadasso G. (1993). Formation of alkanes, alkylcycloalkanes, and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils. *Fuel*, 72, pp. 543-9.
- Danawati H P, Budianto A, Iqbal, M, Purnomo, V. (2014), " Modification of Ni-Zn/HZSM-5 Double Promoted Catalyst for Biofuel Production from *Cerbera manghas* Oil, *The 9th Joint Conference on Chemistry*, 12-13 November 2014, Semarang.
- Endriana D, (2007), "Sintesis biodiesel (Metil Ester) dari Minyak Biji Bintaro (*Cerbera odollam* Gaertn.) hasil ekstraksi", *Skripsi Sarjana Sains, FMIPA UI*.
- Fathi S, Sohrabi M, Falamaki C., (2014), "Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments : Comparative catalytic study in the MTG reactions", *Fuel* 116, pp. 529–537.
- Gayubo, A. G., Alonso, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M., Bilbao, J. (2010), "Hydrothermal stability of HZSM-5 catalysts modified with Ni for the transformation of bioethanol into hydrocarbons", *Fuel*, 89, pp. 3365–3372
- Gates, BC. (1992), *Catalytic Chemistry*. Page 277, 292, 295. John Wiley and Sons Inc.

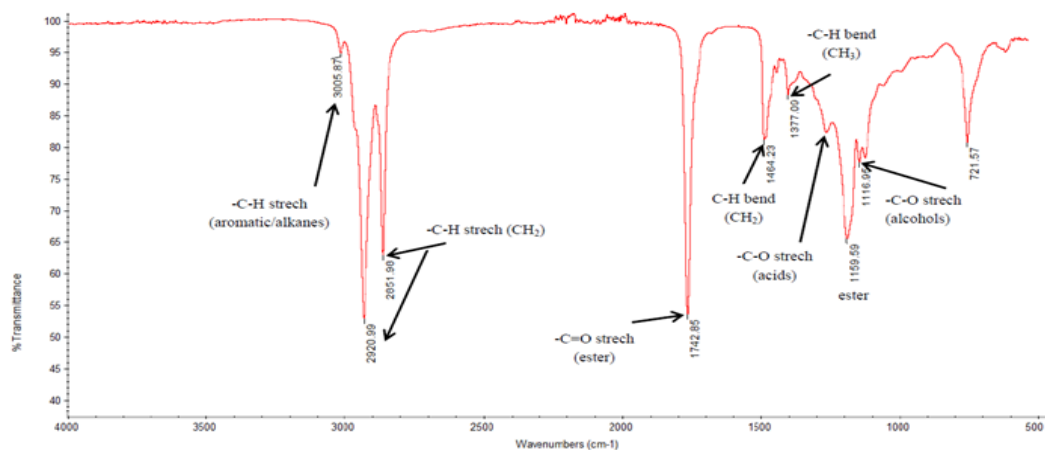
- Gou, M-L., Wang, R, Qiao, Q, Yang, X. (2015), „Effect of mesoporosity by desilication on acidity and performance of HZSM-5 in the isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde“, *Microporous and Mesoporous Materials*, 206, pp. 170–176
- Groen J C, Jansen J C, Moulijn J A, Ramirez J P., (2004), „Optimal Aluminium-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication“, *J Phys Chem B*, 108, pp. 13062-13065
- Haber J, Block J H, Delmon B., (1995), “Manual of Methode and Procedures for Catalyst Characterization”, *Pure & Appl. Chem.*, Vol.67, Nos 8/9, pp. 1257-1306
- Hao K, Shen B, Wang Y, Ren J., (2012), “Influence of combined alkaline treatment and Fe-Ti-loading modification on ZSM-5 zeolite and its catalytic performance in light olefin production”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, pp. 1736-1740
- Hancsók, J., Kasza, T., Kovács, S., Solymosi, P., Holló, A. (2012), “Production of bioparaffins by the catalytic hydrogenation of natural triglycerides. *Journal of Cleaner Production*, 34, pp. 76-81
- Herman L, Gaab M, Fischer R H., (2013), ”Process for ion exchange on zeolite”, US2013/0129612 A1, United State Patent
- Karmawati E, Damanik S, (2014), “Pembuatan Biodiesel dari Kemiri Sunan (Reutealis trisperma (Blanco) Airy Shaw) dan Pemanfaatan Hasil Samping/Penyusun, Dibyo Pranowo [et al] – Jakarta : IAARD Press
- Kim, S K., Brand, S., Lee, H., Kim, Y., Kim, J. (2013), “Production of renewable diesel by hydrotreatment of soybean oil: Effect of reaction parameters”, *Chemical Engineering Journal*, 228, pp. 114–123
- Kimura T, Sakashita K, Li X, Asaoka S., (2011), “Catalytic Roles of Nano-sized Oxides Composed with Zeolite for Hydrocracking, Catalytic Cracking and Reforming”. 21st Saudi Arabia-Japan Joint Symposium Dhahran, Saudi Arabia, November 27-28, 2011
- Kyungsu N, Minkee C, Ryong R. (2013), “Recent Advances in the synthesis of Hierarchically nanoporous zeolites”, *Microporous and Mesoporous Materias*, 166, pp. 3-19.
- Liu C, Liu J, Zhou G, Tian W, Rong L. (2013), “A cleaner process for hydrocracking of jatropha oil into green diesel”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, pp. 221–227
- Lu Li, K Quan, J Xu, F Liu, S Liu, S Yu, C Xie, B Zhang, X Ge., (2014), “Liquid hydrocarbon fuels from catalytic cracking of rubber seed oil using USY as catalyst”. *Fuel* 123,hal. 189-193.
- Liu, C. (2013), “Cleaner process for hydrocracking of Jatropha Oil into green diesel”. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, pp. 221-227.
- Martinez-Grimaldo, H., Ortiz-Moreno, H., Sanchez-Minero, F., Ramirez, J., Cuevas-Garcia, R., Ancheyta-Juarez, J. (2014). Hydrocracking of Maya crude oil in slurry-phase reactor. I. Effect of reaction temperature. *Catalysis Today*, 220-222, pp.295–300
- Meier H F., V.R. Wiggers, G.R. Zonta, D.R. Scharf , E.L. Simionatto, L. Ender . (2015). A kinetic model for thermal cracking of waste cooking oil based on chemical lumps, *Fuel*,144, pp. 50–59

- Nasution, A.S., Sidjabat, O., Morina. (2010), “Proses Pembuatan Bahan Bakar Bensin dan Solar Ramah Lingkungan. PPPTMGB “LEMIGAS. Jakarta
- Niu, X., Gao, J., Miao, Q., Dong, M., Wang, G., Fan, W., Qin, Z., Wang, J. (2014), “Influence of preparation method on the performance of Zn-containing HZSM-5 catalysts in methanol-to-aromatics. *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, pp. 252–261.
- Nurjannah, Irmawati, Roesyadi, A, Danawati., (2009) “Perengkahan Katalitik Minyak Sawit Menjadi Biofuel Menggunakan Katalis HZSM-5 dengan Impregnasi Logam” *Prosiding Seminar nasional Thermofluid*, Universitas Gajah Mada Yogyakarta.
- Ogura M, Shinomiya S, Tateno J, Nara Y, Nomura M, Kikuchi E, Matsukata M., (2001), “Alkali-treatment technique—new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites”, *Applied Catalysis A: General*, 219, pp. 33–43.
- Ooi Y-S, Zakaria R, Mohamed A R, Bhatia S., (2004), “Catalytic Cracking of Used Palm Oil and Palm Oil Fatty Acids Mixture for the Production of Liquid Fuel: Kinetic Modeling”, *Energy & Fuels*, 18, pp. 1555-156.
- Pinto, S. Martins, M. Gonçalves, P. Costa, I. Gulyurtlu, A. Alves, B. Mendes, (2013), “Hydrogenation of rapeseed oil for production of liquid bio-chemicals”, *Applied Energy*, 102, pp. 272–282
- RabaeV, M., Landau, M.V., Vidruk-Nehemya, R., Koukouliev, V., Zarchin, R., Herskowitz, M. (2015), “Conversion of vegetable oils on Pt/Al₂O₃/SAPO-11 to diesel and jet fuels containing aromatics. *Fuel*, 161, pp. 287–294
- Rac, V.; Rakić, V.; Miladinović, Z.; Stojić, D.; and Auroux, A. (2013). Influence of the desilication process on the acidity of HZSM-5 zeolite. *Thermochimica Acta*, 567, pp. 73– 78.
- Rismawati R, Prihartantyo, Mahfud M, Roesyadi A., (2015),” Hydrocracking of Calophyllum inophyllum Oil with Non-Sulfide CoMo Catalysts”, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 10 (1), pp. 61-69.
- Romero M, Pizzi A, Toscano G, Casazza A A, Busca G, Bosio B and Arato E 2015 Preliminary experimental study on biofuel production by deoxygenation of Jatropha oil. *Fuel Processing Technology*, 137, pp. 31–7
- Rosyadi E., (2012), “Konversi Minyak Nabati menjadi Green Diesel dan Green Gasoline dengan Proses Hydrocracking dan Hydrotreating pada Katalis NiMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃-SiO₂, NiMo/SiO₂, dan NiMo/zeolit”, *Disertasi*, Institut Teknologi Sepuluh November, Surabaya
- Sandstede, G dan Lehmann ,T. (2014), “Catalyst With Supplement Component for Hydroprocessing of Bio-Feedstock”. *Pub. No. US 20140058182 A1*, Pub date : Feb. 27, 2014.
- Sartipi S, Parashar K, Valero-Romero M J, Santos V P, Bart van der Linden, Makkee M, Kapteijn F, Gascon J., (2013), “Hierarchical H-ZSM-5 supported cobalt for direct synthesis of gasoline range hydrocarbon from syngas : Advantages, limitation, and mechanistic insight”, *Journal of Catalyst*, 305, pp. 179-190.

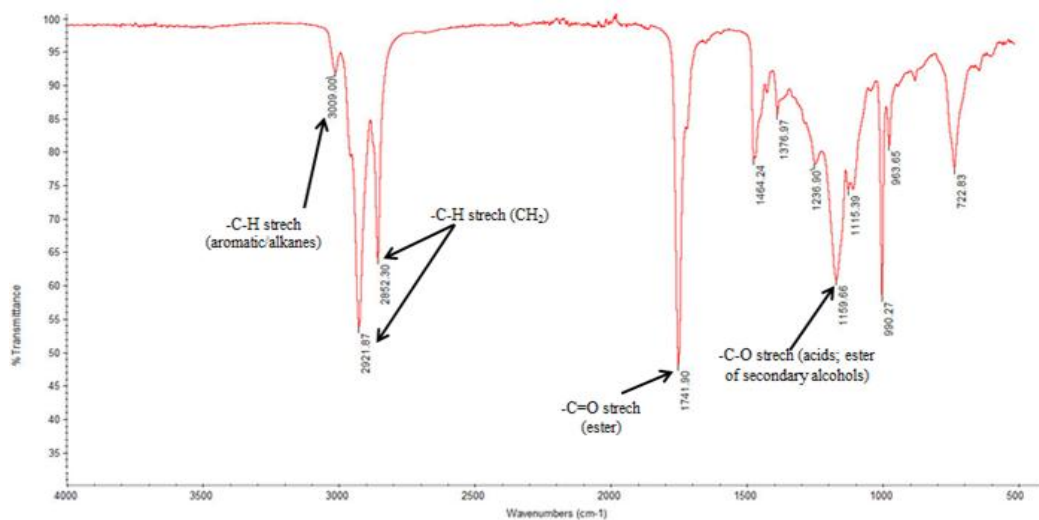
- Saxena, S K., Nagabhatla Viswanadham, (2014), "Selective production of green gasoline by catalytic conversion of Jatropha oil", *Fuel Processing Technology*, 119, pp. 158–165.
- Shimura, K, Miyazawa, T, Hanaoka, T, dan Hirata, S. (2015). "Fischer–Tropsch synthesis over alumina supported bimetallic Co–Ni catalyst: effect of impregnation sequence and solution", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 407, pp.15–24.
- Silaghi, M-C., Chizallet, C., Raybaud. P.(2014). Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 191. pp. 82–96
- Soerawidjaja, Tatang H (2014), "Pemerahan, Penanganan dan Rute-Rute Pengolahan Minyak Kemiri Sunan", *Focused Group Discussion : Pengembangan Bioenergi Berbasis Kemiri Sunan*, 27 Maret 2014, Garut.
- Sotelo-Boyás, R., Yanyong Liu, Y., Tomoaki Minowa. (2011), "Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al₂O₃ Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50 (5), pp. 2791–2799
- Sotelo-Boyás, R., Trejo-Zárraga, F., Hernández-Loyo, F de J. (2012), "Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels", Chapter 8, <http://dx.doi.org/10.5772/48710>
- Stockwell D M, Lerner B A., (2013), "Hydrocracking Catalyst and Process Using Insitu Produced Y-Faujasite", *Patent No. US 8372772 B2*, United States Patent.
- Sugiono A., (2000). Prospek Penggunaan Teknologi Bersih untuk pembangkit listrik dengan bahan bakar batubara di Indonesia. Strategi Penyediaan Listrik Nasional dalam rangka mengantisipasi PLTU Batubara berskala kecil, PLTN, dan Energi Terbarukan. *Jurnal Teknologi Lingkungan*, Vol.1, No.1, Januari 2000 : 90-95, ISSN 1411-318X
- Susanto F., (2001)., "Ekstraksi Biji Karet", *Laporan Penelitian*, Departemen Teknik Kimia, ITB, Bandung
- Syafaruddin, Wahyudi A., (2012), "Potensi Varietas Unggul Kemiri Sunan Sebagai Sumber Energi Bahan Bakar Nabati", *Perspektif* Vol. 11 No. 1 /Juni 2012. Hlm 59 – 67, ISSN: 1412-8004
- Teixeira da Silva, V., Leandro A. Sousa., (2013), "Catalytic Upgrading of Fats and Vegetable Oils for the Production of Fuels", Chapter 3, *The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals*, Elsevier B.V
- Timken H K C., (1995), "Methode for preparing titania -bound zeolite catalyst". *Patent number US 5430000 A*, Date of patent : Juli 4, 1995.
- Twaiq F, Al-Anbari I, Nasser M., (2013), "Kinetics of Palm Oil Cracking in Batch Reactor", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, Vol :7, 2013-01-28.
- Twaiq F A A, Bhatia S., (2001), "Catalytic cracking of palm oil over zeolite catalyst : statistical approach". *IJUM Engineering Journal*, Vol 2 No. 1.
- Vitale, G., Molero, H., Hernandez, E., Aquino, S., Birss, V., Pereira-Almao, P. (2013). One-pot preparation and characterization of bifunctional Ni-containing ZSM-5 catalyst. *Applied Catalyst A : General*, 452, pp. 75-87.

- Wang S, Yin Q, Guo J, Ru B, Zhu L., (2013), "Improved Fischer-Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalyst", *Fuel* 108, pp. 597-603.
- Wang, C, Liua, Q., Song, J., Li, W., Li, P., Xu, R., Ma, H., Tiana, Z. (2014). High quality diesel-range alkanes production via a single-step hydrotreatment of vegetable oil over Ni/zeolite catalyst. *Catalysis Today*, 234, pp. 153–160
- Wang Y, Zhang A, Xu Q, Chen R., (2001), "Characterization of titanium-modified USY zeolites and their catalytic performance on n-heptane cracking". *Applied Catalysis A : General*, 214, pp. 167-177
- Xu., R., Wenqin Pang., Jihong Yu., Qisheng Huo., Jiesheng Chen. (2007). *China Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore
- Yared I, Kurniawan H, Wibisono N, Sudaryanto Y, Hindarso H, Ismadji S., (2008), "Modeling of liquid hydrocarbon fuel production From palm oil via catalytic cracking Using MCM-41 as catalyst", *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, ISSN 1819-6608
- Youming Ni, Aiming Sun, Xiaoling Wu, Guoliang Hai, Jianglin Hu, Tao Li, Guangxing Li., (2011), "Preparation of hierarchical mesoporous Zn/HZSM-5 catalyst and its application in MTG reaction", *Journal of Natural Gas Chemistry*, 20, pp. 237–242
- Yoo, W. C., Xueyi Zhang, Michael Tsapatsis, Andreas Stein. (2012) Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 149, pp. 147–157
- Zhang. X, Tao K, Kubota T, Shimamura T, Kawabata T, Matsuda K, Ikeno S, Tsubaki N., (2011), "Trimodal pore catalyst preparation method by growth of zeolite inside macroporous matrices of silica", *Applied Catalyst A : General*, 405, pp. 160-165
- Zheng, X., Chang, J., Fu, Y. (2015). One-pot catalytic hydrocracking of diesel distillate and residual oil fractions obtained from bio-oil to gasoline-range hydrocarbon fuel. *Fuel*, 157, pp. 107–114
- Zhu J, Meng X, Xiao F., (2013) " Mesoporous zeolites as efficient catalyst for oil refining and natural gas conversion". *Front Chem. Sci. Eng.*, 7 (2), pp. 233 – 248.
- Seminar Forum Komunikasi Kelitbangan, Serpong 2014, www.litbang.deptan.go.id
- Warta-Penelitian dan Pengembangan Tanaman Industri. Bintaro (Cerbera manghas) sebagai pestisida nabati. Volume 17 No. 1 April 2011

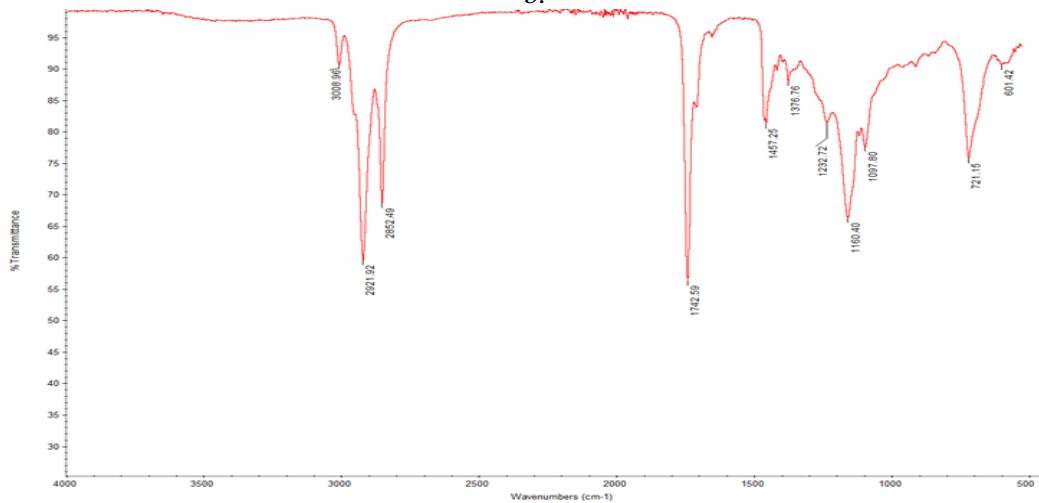
LAMPIRAN 1



a.



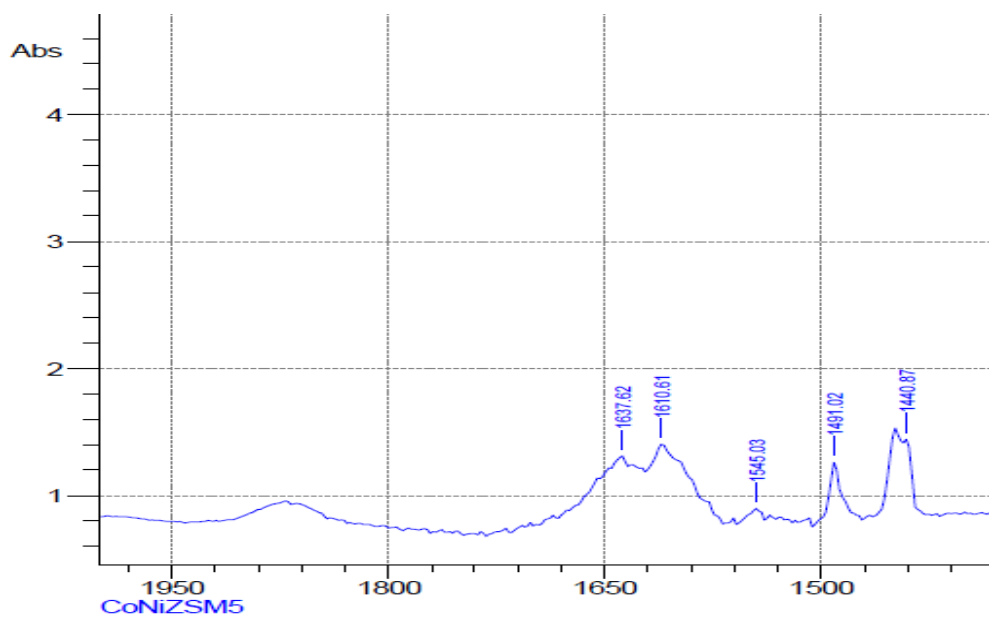
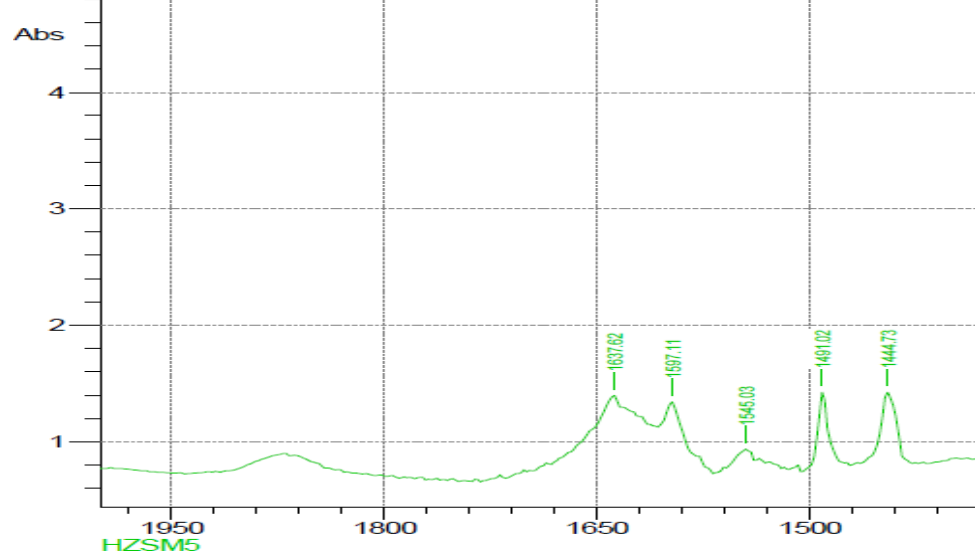
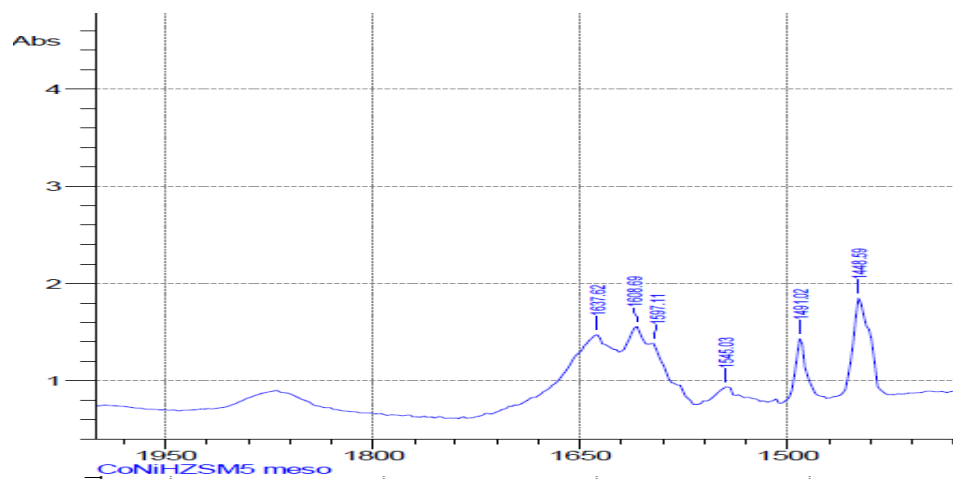
b.



c.

Spektra FTIR (a) Minyak bintaro, (b) Minyak kemiri sunan, (c) Minyak biji karet

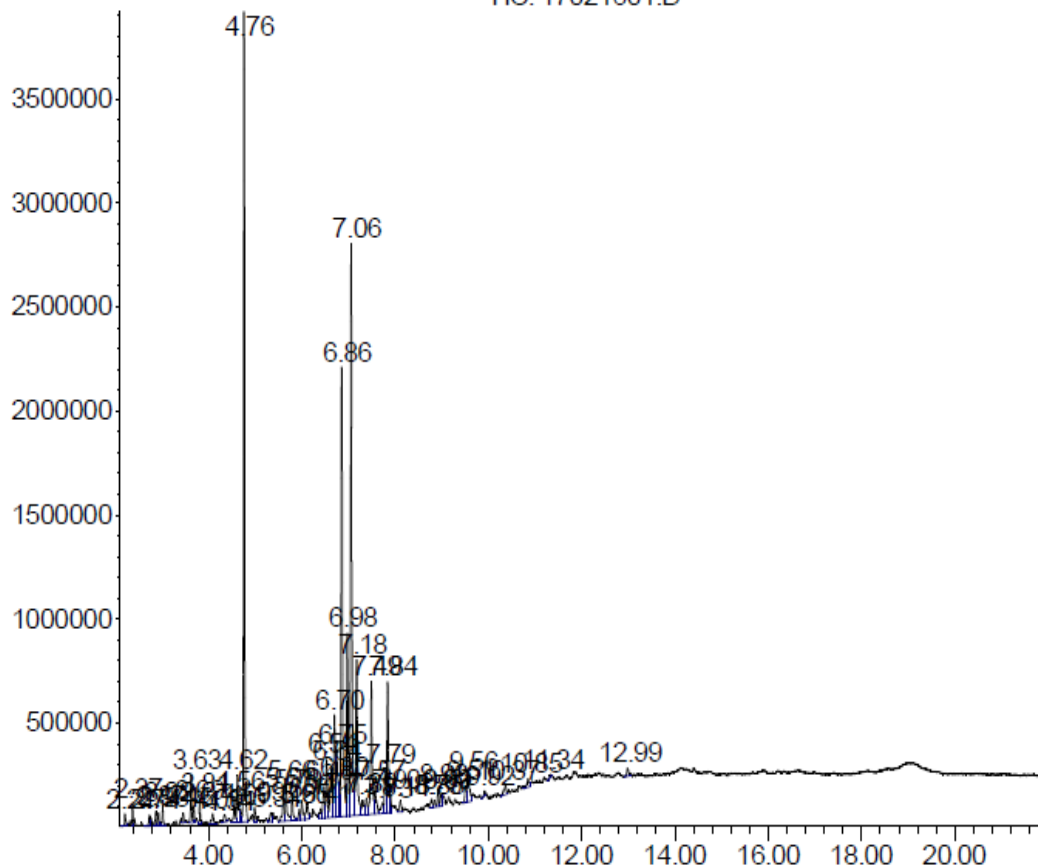
Spektra FTIR pirirdin untuk keasaman katalis



GC-MS Produk Cair Biofuel Minyak Kemiri Sunan dengan Katalis Co-Ni/HZSM-5meso_2 (Katalis terbaik), temperatur 375 °C

Abundance

TIC: 17021601.D



Time-->

Information from Data File:

File: C:\MSDCHEM\1\DATA\17021601.D
 Operator: SRA
 Date Acquired: 17 Feb 2016 13:03
 Method File: M BINTARO
 Sample Name: Co-Ni/HZSM-5 Meso 1:2 (5%) 375C
 Misc Info: 08/16/043/MS (Lenny ITS)
 Vial Number: 8

Search Libraries: C:\Database\NIST02.L Minimum Quality: 85
 C:\Database\Wiley275.L Minimum Quality: 85

Unknown Spectrum: Apex

Integration Events: Chemstation Integrator – autoint1.e

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	2.21	0.34	C:\Database\NIST02.L			
			Octanoic Acid	19986	000124-07-2	90
			Octanoic Acid	19983	000124-07-2	78
			Octanoic Acid	19985	000124-07-2	59
2	2.37	0.40	C:\Database\Wiley275.L			
			Benzene, 1-methyl-4-(2-methylpr...	34250	005161-04-6	64
			Benzene, (1,2-dimethylpropyl)- ...	34246	004481-30-5	59
			Benzene, (1-methylbutyl)- (CAS)...	34226	002719-52-0	53
3	2.74	0.31	C:\Database\NIST02.L			
			Nonanoic acid	28744	000112-05-0	87
			Nonanoic acid	28742	000112-05-0	56
			n-Decanoic acid	37189	000334-48-5	53
4	2.87	0.31	C:\Database\NIST02.L			
			Benzene, hexyl-	30623	001077-16-3	87
			Benzene, hexyl-	30621	001077-16-3	87
			Benzene, hexyl-	30625	001077-16-3	83
5	2.93	0.26	C:\Database\NIST02.L			
			Benzene, (1,3-dimethylbutyl)-	30661	019219-84-2	87
			Benzene, (1-methylpentyl)-	30654	006031-02-3	50
			Benzene, (1-methylpentyl)-	30649	006031-02-3	43
6	3.02	0.43	C:\Database\NIST02.L			
			Tridecane	45543	000629-50-5	96
			Tridecane	45541	000629-50-5	95
			Tridecane	45542	000629-50-5	95

- 7 3.46 0.25 C:\Database\Wiley275.L
Decanoic acid (CAS) \$\$ Capric a... 57275 000334-48-5 93
Decanoic acid (CAS) \$\$ Capric a... 57272 000334-48-5 84
DECANOIC ACID 57530 000000-00-0 46

- 8 3.63 1.02 C:\Database\NIST02.L
Benzene, heptyl- 39982 001078-71-3 95
Benzene, heptyl- 39980 001078-71-3 94
Benzene, octyl- 49286 002189-60-8 76

- 9 3.69 0.39 C:\Database\NIST02.L
1-Methyl-2-n-hexylbenzene 39987 001595-10-4 97
Benzene, (1,3-dimethylbutyl)- 30661 019219-84-2 47
1-Methyl-4-n-hexylbenzene 39986 001595-01-3 45

- 10 3.82 0.48 C:\Database\NIST02.L
Tetradecane 55010 000629-59-4 97
Tetradecane 55007 000629-59-4 97
Tetradecane 55008 000629-59-4 91

- 11 4.09 0.44 C:\Database\Wiley275.L
Benzene, (1-methylheptyl)- (CAS... 74745 000777-22-0 43
Benzene, (1-methylbutyl)- (CAS)... 34225 002719-52-0 27
Benzene, (1-methylbutyl)- (CAS)... 34228 002719-52-0 22

- 12 4.34 0.31 C:\Database\Wiley275.L
3-Methyl-1-(2,5-Dimethylphenyl)... 74716 000000-00-0 49
1,2,4-dithiazolidin-3-one, 4-et... 73779 108168-82-7 38
2-ETHOXYBENZONITRILE 33220 000000-00-0 35

- 13 4.56 0.68 C:\Database\NIST02.L
Benzene, octyl- 49283 002189-60-8 93
Benzene, octyl- 49284 002189-60-8 93
Benzene, octyl- 49286 002189-60-8 93

- 14 4.62 1.45 C:\Database\Wiley275.L
Benzene, (1-methylheptyl)- (CAS... 74744 000777-22-0 43
Benzene, (1-methylheptyl)- (CAS... 74745 000777-22-0 43
Benzene, (1-methylheptyl)- (CAS... 74743 000777-22-0 43

- 15 4.69 0.44 C:\Database\NIST02.L
Cyclopentadecane 63050 000295-48-7 94
1-Hexadecene 72488 000629-73-2 87
Cyclopentadecane 63051 000295-48-7 87

- 16 4.77 17.88 C:\Database\NIST02.L
Pentadecane 64574 000629-62-9 96
Pentadecane 64572 000629-62-9 96
Pentadecane 64573 000629-62-9 91
- 17 4.99 0.35 C:\Database\Wiley275.L
(-)-Aristolene \$\$ 1H-Cyclopropa... 89803 006831-16-9 72
(+)-CYCLOISOSATIVENE 89792 000000-00-0 58
dehydroaromadendrane 89602 000000-00-0 43
- 18 5.34 0.31 C:\Database\Wiley275.L
HEPTANE, 6-METHYL-2-P-TOLYL- \$\$... 89136 004179-21-9 64
.beta.-Cedrene \$\$ 1H-3a,7-Metha... 89307 000546-28-1 50
Benzene, 1,1'-(1,1,3,3-tetramet... 137635 030387-24-7 50
- 19 5.61 0.84 C:\Database\NIST02.L
Benzene, nonyl- 58649 001081-77-2 94
Benzene, nonyl- 58643 001081-77-2 93
Benzene, nonyl- 58650 001081-77-2 83
- 20 5.66 1.20 C:\Database\Wiley275.L
1-Methyl-2-N-hexylbenzene 61077 001595-10-4 59
p-Tolyldethylamine 23882 000000-00-0 38
Phenylalanine, N-trifluoracetyl... 157885 000000-00-0 32
- 21 5.79 0.78 C:\Database\NIST02.L
Hexadecane 73966 000544-76-3 98
Hexadecane 73968 000544-76-3 95
Hexadecane 73967 000544-76-3 94
- 22 5.95 0.31 C:\Database\Wiley275.L
BUTYL NAPHTHALENE 69624 000000-00-0 64
Naphthalene, 1-butyl- (CAS) \$\$... 69569 001634-09-9 58
Naphthalene, 1-(2-methylpropyl)... 69576 016727-91-6 52
- 23 6.00 0.66 C:\Database\Wiley275.L
Benzene, (1-methylnonyl)- (CAS)... 103944 004537-13-7 50
Benzene, (1-methylnonyl)- (CAS)... 103943 004537-13-7 47
Benzene, (1-methylnonyl)- (CAS)... 103942 004537-13-7 47
- 24 6.12 0.72 C:\Database\Wiley275.L
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylet... 23310 000099-87-6 64
P-CYMENE 23479 000000-00-0 64
Benzene, 1-methyl-4-(1-methylet... 23312 000099-87-6 64

- 25 6.41 0.37 C:\Database\Wiley275.L
 1,5-Dimethyl-2-pyrrolicarbonitr... 14825 056341-36-7 43
 Benzene, 1-methyl-3-(1-methylet... 23301 000535-77-3 43
 3-Pyridinecarbonitrile, 1,4-dih... 14807 019424-15-8 43
- 26 6.47 1.02 C:\Database\Wiley275.L
 Cyclohexane, 1,1'-(2-ethyl-1,3-... 122436 054833-34-0 38
 Cyclotetradecane (CAS) 81384 000295-17-0 35
 GERMAGRANE-A \$\$ 1,7-Dimethyl-4-... 96263 000645-10-3 30
- 27 6.54 1.67 C:\Database\Wiley275.L
 8-Heptadecene 124603 002579-04-6 74
 1-Pentadecene (CAS) \$\$ Pentadec... 96249 013360-61-7 62
 GERMAGRANE-A \$\$ 1,7-Dimethyl-4-... 96263 000645-10-3 49
- 28 6.64 2.21 C:\Database\NIST02.L
 8-Heptadecene 81252 054290-12-9 92
 8-Heptadecene 81250 054290-12-9 90
 2-Methyl-Z-7-hexadecene 81258 1000130-87-2 78
- 29 6.70 3.35 C:\Database\NIST02.L
 8-Heptadecene 81250 054290-12-9 98
 8-Heptadecene 81252 054290-12-9 95
 8-Heptadecene 81251 002579-04-6 93
- 30 6.75 2.52 C:\Database\Wiley275.L
 17-Pentatriacontene (CAS) 258339 006971-40-0 52
 17-Pentatriacontene (CAS) 258338 006971-40-0 52
 Dodecane, 1-cyclopentyl-4-(3-cy... 210763 007225-68-5 49
- 31 6.79 0.88 C:\Database\NIST02.L
 3-Heptadecene, (Z)- 81254 1000141-67-3 91
 1-Octadecanol 100813 000112-92-5 70
 8-Heptadecene 81251 002579-04-6 64
- 32 6.86 13.00 C:\Database\NIST02.L
 Heptadecane 82608 000629-78-7 99
 Heptadecane 82606 000629-78-7 98
 Heptadecane 82607 000629-78-7 96
- 33 6.98 4.96 C:\Database\Wiley275.L
 Benzene, (1-methyldecyl)- (CAS)... 118337 004536-88-3 50
 2-METHYL-3-(P-TOLYL)PROPIONALDE... 47527 000000-00-0 38
 1-methyldecylbenzene 118357 000000-00-0 32

- 34 7.06 16.49 C:\Database\Wiley275.L
Benzene, (1-methyldecyl)- (CAS)... 118337 004536-88-3 50
Benzene, 1-methyl-3-propyl- (CA... 23282 001074-43-7 38
Benzene, (1-methyldecyl)- (CAS)... 118338 004536-88-3 37
- 35 7.18 5.17 C:\Database\Wiley275.L
Benzene, (1-methyldecyl)- (CAS)... 118337 004536-88-3 35
Benzene, 1-methyl-2-propyl- (CA... 23276 001074-17-5 27
1,3-[13C]-1,2,3,4-Tetrahydronap... 22263 067519-11-3 27
- 36 7.31 0.70 C:\Database\Wiley275.L
1-Heptadecene (CAS) \$\$ Hexahydr... 124595 006765-39-5 45
1,1,6,6-Tetramethylspiro[4.4]no... 65216 074054-92-5 35
7-Decen-2-one (CAS) 39962 035194-33-3 30
- 37 7.39 0.59 C:\Database\Wiley275.L
Cyclopentane, 1,1'-ethylidenebi... 51749 004413-21-2 43
(2R*,1'S*)-2-(1'-((Benzyloxy)me... 144440 089279-57-2 43
Cyclohexane, 1-ethyl-1-methyl- ... 18282 004926-90-3 43
- 38 7.49 4.22 C:\Database\Wiley275.L
Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl- ... 23387 000934-74-7 53
P-CYMENE 23479 000000-00-0 49
Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl- ... 23357 000874-41-9 47
- 39 7.57 1.11 C:\Database\NIST02.L
Cyclohexane, undecyl- 81256 054105-66-7 95
Cyclohexane, undecyl- 81257 054105-66-7 93
Cyclohexane, 1,1'-(1,3-propaned... 61710 003178-24-3 90
- 40 7.73 0.56 C:\Database\Wiley275.L
1H-Pyrrolo[2,3-b]pyridine, 2-et... 32685 023612-49-9 43
1H-Pyrrolo[2,3-b]pyridine, 2-et... 32684 023612-49-9 43
2-Chloro-1-(phenylacetyl)cycloh... 121698 069401-68-9 25
- 41 7.79 1.25 C:\Database\NIST02.L
Benzene, tridecyl- 94598 000123-02-4 94
Benzene, undecyl- 77585 006742-54-7 94
Benzene, undecyl- 77587 006742-54-7 93
- 42 7.84 3.88 C:\Database\Wiley275.L
Benzene, (1,3-dimethylbutyl)- (... 47566 019219-84-2 53
Benzene, (1-methyldecyl)- (CAS)... 118338 004536-88-3 47
Benzene, (1-methyldecyl)- (CAS)... 118337 004536-88-3 43



Laboratorium PT. Gelora Djaja

- 43 7.90 0.42 C:\Database\NIST02.L
Octadecane 91037 000593-45-3 93
Undecane 27117 001120-21-4 35
Pentadecane 64574 000629-62-9 35
- 44 8.11 0.42 C:\Database\Wiley275.L
2-(Benzoyloxy)-3,3-dimethylcycl... 131283 077256-23-6 16
Benzene, (1-methylundecyl)- (CA... 131644 002719-61-1 12
Anthracene (CAS) \$\$ Anthracin \$... 63060 000120-12-7 11
- 45 8.79 0.33 C:\Database\Wiley275.L
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro... 32912 001680-51-9 60
1,3,5-Trisilacyclohexane, 1-met... 32024 018148-11-3 55
1H-Pyrrolo[2,3-b]pyridine, 3,4-... 32686 023612-70-6 46
- 46 8.85 0.21 C:\Database\Wiley275.L
7-Hydroxy-3-(1,1-dimethylprop-2... 116188 056881-08-4 44
Benzene, dodecyl- (CAS) \$\$ 1-Ph... 131637 000123-01-3 38
Benzene, dodecyl- (CAS) \$\$ 1-Ph... 131636 000123-01-3 35
- 47 8.93 0.48 C:\Database\NIST02.L
Nonadecane 99477 000629-92-5 94
Nonadecane 99475 000629-92-5 93
Octacosane 155177 000630-02-4 90
- 48 8.99 0.35 C:\Database\Wiley275.L
2-Pentadecanone (CAS) \$\$ Pentad... 112757 002345-28-0 46
Oxirane, tetradecyl- \$\$ Hexadec... 126424 007320-37-8 43
Cyclododecanone (CAS) 67211 000830-13-7 30
- 49 9.01 0.18 C:\Database\Wiley275.L
1-Pentadecanethiol 129768 025276-70-4 70
1-Nonadecene (CAS) 150253 018435-45-5 64
1-Hexadecene (CAS) \$\$ Cetene \$\$... 110844 000629-73-2 64
- 50 9.52 0.45 C:\Database\Wiley275.L
BENZENE, 1,2,4,5-TETRAETHYL- 74778 000000-00-0 80
Androstane, (5.alpha.)- (CAS) \$... 144715 000438-22-2 44
5,2,1,6,3,4-[2,3]Butanediyl[1,4... 144791 004493-23-6 41
- 51 9.56 1.27 C:\Database\Wiley275.L
Hexadecanoic acid (CAS) \$\$ Palm... 141005 000057-10-3 84
Hexadecanoic acid (CAS) \$\$ Palm... 141013 000057-10-3 55
Hexadecanoic acid (CAS) \$\$ Palm... 141015 000057-10-3 53



Laboratorium PT. Gelora Djaja

- 52 9.92 0.17 C:\Database\Wiley275.L
Eicosane, 2-methyl- (CAS) \$\$ 2-... 175408 001560-84-5 44
Nonadecane (CAS) \$\$ n-Nonadecane 151985 000629-92-5 40
5,6-epoxy-eicosa-8(Z),11(Z),14(... 202485 000000-00-0 38
- 53 10.37 0.46 C:\Database\Wiley275.L
Androst-5-en-3.beta.-ol \$\$ Andr... 157092 063518-72-9 90
2-(1-Naphthylmethyl)benzo[b]thi... 157063 087642-99-7 83
Benz[j]aceanthrylene, 1,2,6,7,8... 157245 035281-27-7 52
- 54 10.85 0.41 C:\Database\NIST02.L
Tricosane 130017 000638-67-5 95
Nonadecane 99475 000629-92-5 95
Nonadecane, 1-chloro- 118727 062016-76-6 92
- 55 11.34 0.07 C:\Database\Wiley275.L
1-Butanone, 1-(4-fluorophenyl)-... 197583 001649-18-9 38
3-[(3,7,11,15-Tetramethylhexade... 224159 067374-05-4 30
Phenol, 4-propyl- (CAS) \$\$ 4-n-... 24577 000645-56-7 25
- 56 12.98 0.30 C:\Database\Wiley275.L
Docosane (CAS) \$\$ n-Docosane \$\$... 186056 000629-97-0 64
Octadecane (CAS) \$\$ n-Octadecan... 139446 000593-45-3 60
Octadecane (CAS) \$\$ n-Octadecan... 139439 000593-45-3 60

Wed Feb 17 13:34:22 2016

Mengetahui,

Digitally signed
by Mohammad
Holil

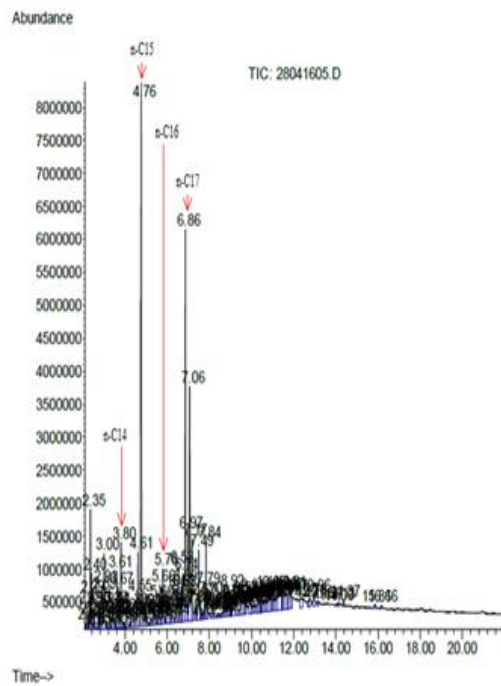
Dr. Mohammad Holil
Factory Lab. Manager

Surabaya, 26 Februari 2016
Penanggung jawab Pengujian,

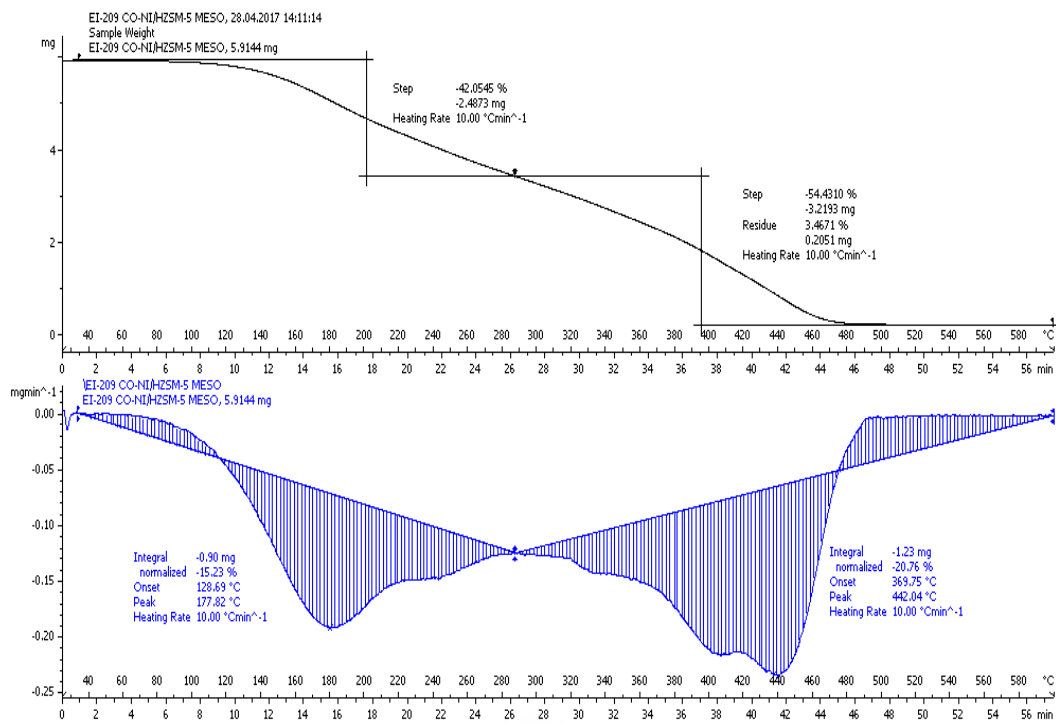
Digitally
signed
by Reo

Reo Dewa Kembara, S.Si
Factory Lab. Spv.

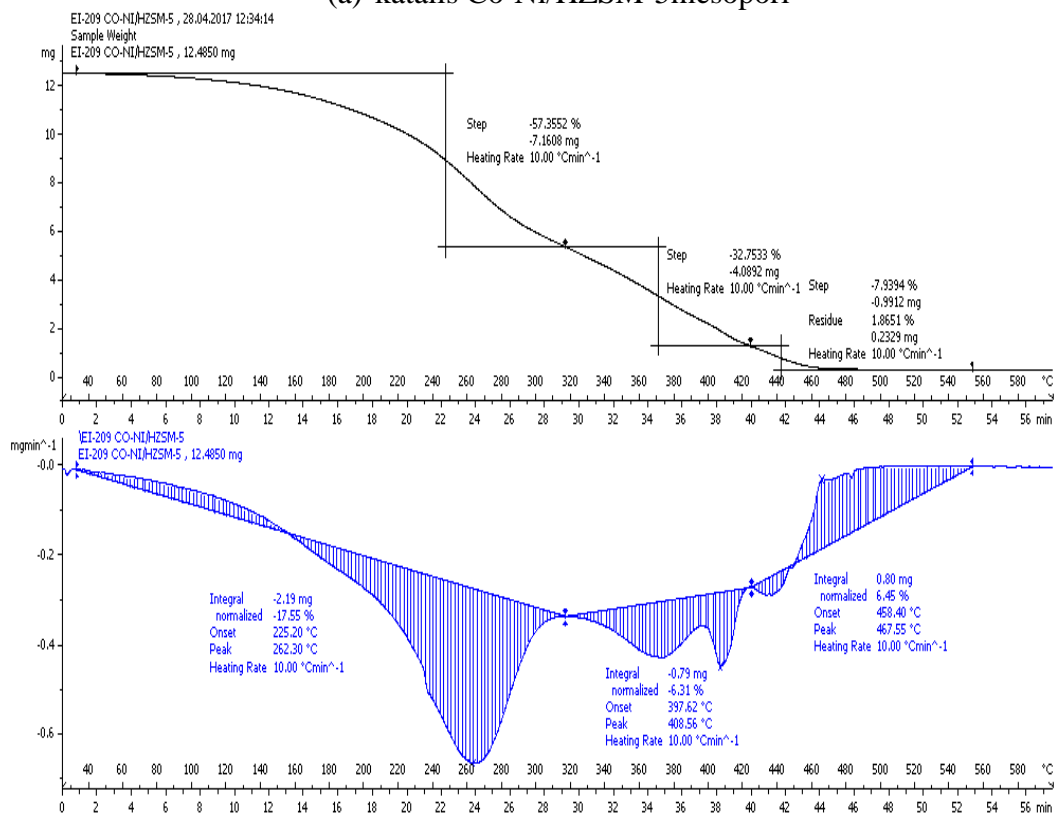
GC-MS Produk Cair Biofuel hasil hydrocracking minyak kemiri sunan dengan (a) tanpa katalis, (b) Katalis Ni/HZSM-5meso, temperatur 400 °C



Termogram produk cair biofuel



(a) katalis Co-Ni/HZSM-5mesopori



b. katalis Co-Ni/HZSM-5

Kondisi Proses Metode Analisa GC-MS terhadap Biofuel

HP 6890 GC METHOD :

OVEN

Initial temp : 150 °C (ON)

Maximum temp : 325 °C

Equilibration time : 1.00 min

Oven Temp. Program :

Rate (°C/min)	Temp. °C	Hold time (min)
-	150	2
10	240	11

Run time : 22 min

FRONT INLET

Mode : Split

Initial Temp : 300 °C

Pressure : 13.3 psi

Split ratio : 50 : 1

Split Flow : 49.9 ml/min

Total flow : 54.2 ml/min

Gas saver : ON

Gas type : Helium

COLUMN

Capillary Column

Model Number : Agilent 19091S-433

HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane

Max temperature : 325 °C

Nominal length : 30.0 m

Nominal diameter : 250 um

Nominal film thickness : 0.25 um

Mode : constant flow

Initial flow : 1.0 ml/min

Nominal initial pressure : 13.3 psi

Average velocity : 38 cm/sec

Inlet : Front Inlet

Outlet : MSD Detector

Outlet pressure : Vacuum

MSD ACQUISITION PARAMETER :

Tune File : atune.u

Acquisition mode : Scan

Solvent Delay : 2.00 min

Resulting EM Voltage : 1388

MS Quad : 150 °C maximum 200 °C

MS Source : 230 °C maximum 250 °C

GC Injector

Front Injector :

Sample washes : 2

Sample Pumps : 3

Injection Volume : 1.0 microliters

Syringe Size : 10.0 microliters

PostInj Solvent A Washes : 3

PostInj Solvent B Washes : 3

Kondisi Proses Metode Analisa GC-MS terhadap Minyak Kemiri Sunan

HP 6890 GC METHOD :

OVEN

Initial temp : 150 °C (ON)

Maximum temp : 325 °C

Equilibration time : 1.00 min

Oven Temp. Program :

Rate (°C/min)	Temp. °C	Hold time (min)
-	150	2
10	240	11

Run time : 22 min

FRONT INLET

Mode : Split

Initial Temp : 300 °C

Pressure : 13.32 psi

Split ratio : 50 : 1

Split Flow : 49.9 ml/min

Total flow : 54.2 ml/min

Gas saver : ON

Gas type : Helium

COLUMN

Capillary Column

Model Number : Agilent 19091S-433

HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane

Max temperature : 325 °C

Nominal length : 30.0 m

Nominal diameter : 250 um

Nominal film thickness : 0.25 um

Mode : constant flow

Initial flow : 1.0 ml/min

Nominal initial pressure : 13.32 psi

Average velocity : 38 cm/sec

Inlet : Front Inlet

Outlet : MSD Detector

Outlet pressure : Vacuum

GC Injector

Front Injector :

Sample washes : 2

Sample Pumps : 5

Injection Volume : 1.0 microliters

Syringe Size : 10.0 microliters

PostInj Solvent A Washes : 3

PostInj Solvent B Washes : 3

MSD ACQUISITION PARAMETER :

Tune File : atune.u

Acquisition mode : Scan

Solvent Delay : 2.00 min

Resulting EM Voltage : 1388

MS Quad : 150 °C maximum 200 °C

MS Source : 230 °C maximum 250 °C

Menghitung Modulus Thiele

$$\text{Modulus Thiele : } mL = L \sqrt{\frac{k}{De}} \quad \dots\dots\dots 1$$

$$De = \frac{D \varepsilon_p k_r}{\tau_p} \quad \dots\dots\dots 2$$

$$k_r = \left[1 - \frac{dm}{dp} \right] \quad \dots\dots\dots 3$$

(Levenspiel,1999 ; Fogler, 2006 dan Poling,2001)

Diketahui :

D = diameter partikel, 6 A; R = jari-jari partikel, 3 A

L = $\frac{R}{3} = \frac{3}{2} = 1,5 \times 10^{-10}$ m (panjang pori untuk partikel berbentuk bola)

dm = diameter molekul, Tg = 2×10^{-9} m
(Fernandez dkk, 2007; Granaos dkk, 2007)

dp = diameter pori, 1,48 nm = $1,48 \times 10^{-9}$ m

ε_p = void fraction sphere (katalis) = 0,3

D = Diffusivity molekuler Tg = $7,8 \times 10^{-10}$ m²/s (Lukic dkk, 2009)

τ_p = tortosity, kisaran 1,4 – 10

Perhitungan :

Dari persamaan 3 diperoleh : $K_r = 1,35$

Dari persamaan 2 diperoleh : $De = 2,25 \times 10^{-10}$ m²/s; nilai k dari slope

Dari persamaan 1 diperoleh :

$$mL = L \sqrt{\frac{k}{De}} = \mathbf{0,00001}$$

Nilai $mL < 0,4$ maka effectiveness factor ≈ 1 , menunjukkan bahwa yang mempunyai pengaruh pada reaksi adalah reaksi kimia (Levenspiel,1999).

LAMPIRAN 4

Penentuan model kinetika (k_1 dan k_2)

Asumsi : %area = %berat

Data :

Konsentrasi asam oleat = 0,0667 mol/mL

BM asam oleat (AO) = 264 g/mol; BM tetradecane (AP) = 198 g/mol;

BM pentadecane (HC) = 212 g/mol; densitas minyak bintaro = 0,881 g/mL;

Volum minyak = 200 mL; berat minyak = 176 g

Berat produk cair = 169,783 g; volum sampel sampling = 10 mL

Perhitungan

$$\text{Konsentrasi OA, } C = \frac{\% \text{area} \times \text{berat minyak}}{100 \times \text{volum sampel} \times \text{BM OA}}$$

$$\text{Konsentrasi HC}_1, C = \frac{\% \text{area} \times \text{produk cair}}{100 \times \text{volum sampel} \times \text{BM Pentadecane}}$$

$$\text{Konsentrasi HC}_2, C = \frac{\% \text{area} \times \text{produk cair}}{100 \times \text{volum sampel} \times \text{BM Tetradecane}}$$

Tabel L.4.1 Konversi trigliserida (X_{Tg}) dan $-\ln(1-X_{Tg})$ terhadap waktu reaksi*

t, menit	X_{Tg}	$-\ln(1-X_{Tg})$
0	0,083	0.0866
30	0,231	0.2632
60	0,528	0.7497
90	0,875	2.0770
120	1,000	-

Tabel L.4.2 Data eksperimen hydrocracking minyak bintaro pada 350 °C

t, menit	Komposisi, %area			Konsentrasi, mol/mL		
	TG(OA)	HC-1(C15-C22)	HC_2(C12-C14)	Asam oleat(OA)	HC-1(C15-C22)	HC_2(C12-C14)
0	78.59	1.69	0	0.0505	0.00135	0.0000
30	62.63	9.57	0.24	0.0537	0.00766	0.0002
60	28.76	24.34	1.02	0.0185	0.01949	0.0009
90	0	61.9	7.12	0.0000	0.04957	0.0061
120	0	61.35	16.37	0.0000	0.04913	0.0140
150	0	51.36	9.89	0.0000	0.04113	0.0085
180	0	48.1	8	0.0000	0.03852	0.0069
210	0	46	8	0.0000	0.03684	0.0069

/

BIODATA PENULIS

Nama : Lenny Marlinda
Tempat/Tgl Lahir : Jambi, 6 Juli 1979
Pekerjaan : Dosen
Pangkat/Golongan : Penata Muda/IIIa
Jabatan fungsional : Asisten Ahli
Masa Kerja : 2008 - sekarang
Alamat Kantor : Fakultas Sains dan Teknologi, Kampus Pinang Masak
Universitas Jambi - Jambi 36361
Alamat Rumah : Jl. Manyar 2 No. 75 RT. 22 Perumnas Kecamatan Jelutung
Kota Jambi, 36137
email : marlindalenny@unja.ac.id

A. Riwayat Pendidikan

1. Sekolah Dasar Negeri 74 Kota Jambi
2. Sekolah Menengah Pertama Negeri 14 Kota Jambi
3. Sekolah Menengah Atas Negeri 3 Kota Jambi
4. S1 Program Studi Teknik Kimia, Universitas Bung Hatta, Padang
5. S2 Program Studi Teknik Kimia, Universitas Sriwijaya, Palembang

B. Riwayat Pekerjaan/Profesi

Dosen Kimia Universitas Jambi

C. Kegiatan Riset dan Pelatihan

Penelitian Disertasi Doktor 2017

D. Publikasi Ilmiah Selama Studi Program Doktor

Jurnal Internasional

1. **Lenny Marlinda**, Muhammad Al-Muttaqii, Ignatius Gunardi, Achmad Roesyadi, Danawati Hari Prajitno. (2017). Hydrocracking of Cerbera manghas Oil with Co-Ni/HZSM-5 as Double Promoted Catalyst. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 12 (2): 167-184.
2. **Lenny Marlinda**, Muhammad Al-Muttaqii, Achmad Roesyadi, Danawati Hari Prajitno. (2016). Production of Biofuel by Hydrocracking of Cerbera Manghas Oil Using Co-Ni/HZSM-5 Catalyst : Effect of Reaction Temperature. *Journal of Pure and Applied Chemistry Research*, 5 (3) : 189-195.
3. **Lenny Marlinda**, Muhammad Al-Muttaqii, Achmad Roesyadi, Danawati Hari Prajitno. (2017). Preparation of hierarchical mesoporous Co-Ni/HZSM-5 catalyst and its application in hydrocracking of Sunan candlenut oil (*Reutealis trisperma* (Blanco) Airy Shaw). (Reviewed in *Journal of Engineering Science and Technology (JESTEC)*, Taylor's University, Malaysia). First round in REVIEW

4. Danawati Hari Prajitno, Achmad Roesyadi, Muhammad Al-Muttaqii, **Lenny Marlinda**. (2017). Hydrocracking of non-edible vegetable oil with Co-Ni/HZSM-5 catalyst to gasoil containing aromatics. Accepted in *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis (BCREC)*, University of Diponegoro
5. Al-Muttaqii M, **Marlinda L**, Roesyadi A and Danawati H P. 2017. Co-Ni/HZSM-5 Catalyst for Hydrocracking of Sunan Candlenut Oil (*Reutealis trisperma* (Blanco) Airy Shaw) for Production of Biofuel. *J. Pure App. Chem. Res.* 6 (2): 84 – 92
6. Danawati Hari Prajitno, Achmad Roesyadi, Ignatius Gunardi, Agus Budianto, **Lenny Marlinda**, Muhammad Al Muttaqii. Production of Biofuel by Hydrocracking of *Cerbera manghas* Oil with Ni-Zn/HZSM-5 Catalyst. Submitted in *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2016,

Seminar Internasional

1. **Lenny Marlinda**, Muhammad Al-Muttaqii, Achmad Roesyadi, Danawati Hari Prajitno. (2017). Formation of hydrocarbon compounds during the hydrocracking of non-edible vegetable oils with cobalt-nickel supported on hierarchical HZSM-5 catalyst. Proceeding in *The 7th International Conference on Environment and Industrial Innovation (ICEII 2017)*, International University of Malaya Wales, Kuala Lumpur, Malaysia, April 24-26, 2017.
2. **Lenny Marlinda**, Muhammad Al-Muttaqii, Achmad Roesyadi, Danawati Hari Prajitno. (2016). Preparation of hierarchical mesoporous Co-Ni/HZSM-5 catalyst and its application in hydrocracking of Sunan candlenut oil (*Reutealis trisperma* (Blanco) Airy Shaw). *The International Conference on Engineering, Science and Nanotechnology 2016 (ICESNANO 2016)*, University of Sebelas Maret, Solo , 3-4 Agust 2016.
3. Eko Supriadi, **Lenny Marlinda**, Danawati Hari Prajitno, Mahfud. (2016). Transesterification of Coconut Oil for FAME Production Using Ultrasound-Assisted. Proceeding in *The 3rd International Seminar on Fundamental and Application of Chemical Engineering*, Sepuluh Nopember Institute of Technology, 1-2 November 2016
4. **Lenny Marlinda**, Muhammad Al-Muttaqii, Achmad Roesyadi, Danawati Hari Prajitno. (2016). Production of Biofuel by Hydrocracking of *Cerbera manghas* Oil Using Co-Ni/HZSM-5 Catalyst : Effect of Reaction Temperature. *The 6th Annual Basic Science International Conference*, Universitas Brawijaya, 2-3 Maret 2016